

Zur Wirkungsweise
von Metall-Halbleiter-Träger-
Katalysatoren

1958

Dietrich Schultze

Zur Wirkungsweise von Metall-Halbleiter-Träger-Katalysatoren

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von

Dietrich Schultze aus Dortmund

Tag der m.oll. Prüf. 21. V. 1958

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom
Oktober 1956 bis März 1958 im Physikalisch-Chemischen
Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. M. Schwab

sei an dieser Stelle für das Thema und für seine för-
dernde Anteilnahme an der Arbeit herzlich gedankt.

Gleichzeitig danke ich Herrn Dr. J. Block für viele
anregende Diskussionen.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung und Probleme der Arbeit	1
Experimenteller Hauptteil	5
I/ Übersicht, Untersuchungsmethoden	5
II/1.-Katalysatorauswahl, präparative Einzelheiten .	5
2.-Oberflächeneigenschaften	10
3.-Magnetische Momente von Ni-Schichten-.....	13
4.- Ameisensäure-Dehydrierung an Co- , Ni- und Ag-Schichten-.....	20
5.-Optische Remissionsmessungen an Ag- und Ni- Schichten-auf Halbleitern unterschiedlicher Fehlordnung	26
III/ Fehlerbetrachtungen	31
Allgemeine Diskussion, Modellvorstellungen	33
Zusammenfassung	39
Literaturverzeichnis	41

Verwendete Symbole

Adsorptionskoeffizient	α Einfallswinkel, Koeffizient
als Index : bekannt	β Reflexionswinkel, Koeffizient
BET Verfahren zur Oberflächenbestimmung	$\odot$ charakteristische Temperatur
Lichtgeschwindigkeit	λ Wellenlänge (opt.)
Fermi Fermienergie	μ/B Bohrsches Magneton
Grenzenergie des Einsatzes anomaler Dispersion	μ Sättigungsmoment
Gewicht	ρ Dichte
Steighöhe	σ Leitfähigkeit
H magnetische Feldstärke	χ Suszeptibilität
Stromstärke	$\bigcirc()$ Symbol für Zwischengitterplatz
Lichtintensität	$\odot()$ Symbol für Substitutionsstörstelle
Boltzmannkonstante	$\ominus$ Leitungselektron
Lambertscher Absorptionskoeffizient	$ $ einfach negativ geladen
Häufigkeitsfaktor	$\cdot$ einfach positiv geladen
Kraft	$\times$ neutral
Magnetisierungsintensität	$\uparrow$ Spinrichtung
Loschmid-Zahl	
Anzahl	
Brechungsindex	
Gasdruck	
Aktivierungsenergie	
Gaskonstante	
absolute Temperatur	
als Index : unbekannt	
Volumen	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0024

Einleitung und Probleme der Arbeit

Zur heterogenen Katalyse haben sich im Laufe der Zeit eine Reihe von Erklärungen gebildet, so daß man darin fast ein Abbild der Entwicklung in der Festkörperphysik erblicken darf.

Über rein geometrische Erklärungen, wie etwa die Theorie "aktiver Zentren" oder die Balandinschen geometrischen Faktoren bei Adsorptionen weisen Zusammenhänge hinaus, die sich mit den neuen Anschauungen auf dem Gebiet der Elektronentheorie der Metalle gebildet hatten (1, 2) und die von G. M. SCHWAB (3, 4) zuerst an Metallen zu einer Erklärung katalytischer Phänomene herangezogen wurden.

SCHWAB konnte zeigen, wie die Aktivierungsenergie der Ameisensäure-Dehydrierung in direktem Zusammenhang mit der Elektronenkonzentration der Hume-Rothery Phasen des Ag, Au und des Cu steht.

Massgeblich für die Höhe der Aktivierungsenergie war, wie sich zeigte, nicht die Elektronendichte eines Gitters, sondern der Sättigungsgrad des verfügbaren Impulsraums der Elektronen.

Die Elektronen des aus der Ameisensäure als Proton chemisorbierten Wasserstoffs werden vom Elektronengas des Metalls aufgenommen.

Je mehr unbesetzte Elektronenniveaus im Katalysator vorhanden sind, desto besser verläuft diese Reaktion. Geschwindigkeits-bestimmend ist die Wasserstoff-Aktivierung, deren Chemisorptionsenergie von etwa 1 - 3 eV die Spaltung der Ameisensäure-Molekel bewirkt.

Aus den Erfahrungen der Katalyse an Legierungen bestätigen sich dann allgemeine Regeln für die Elektronenbesetzung in Übergangsmetallen und in Legierungen. Im gleichen Masse, wie besetzte 5 s-Bereiche im Ag die Werte der Aktivierungsenergie der Ameisensäure-Dehydrierung heraufsetzen, wird sie von den weniger besetzten 3 d-Bereichen im Nickel erniedrigt. An Ni-Cu Legierungen werden experimentell nach-

weislich die 3-d Löcher des Ni durch 4-s Elektronen des Cu ausgefüllt, und dabei steigt die Aktivierungsenergie des HCOOH - Zerfalls von 30 auf 36 kcal/Mol. An Silber treten bei entsprechender Zulegierung umgekehrte Effekte auf. Derartige elektronische Betrachtungen sind bereits soweit fundiert, daß man die katalytischen Zerfallsreaktionen heute als Testverfahren benutzen könnte, um Zustandsdichten äußerer Niveaus damit physikalisch zu untersuchen, sofern sie maßgeblich sind für die Zerfallsreaktion.

Ein außerordentlich wichtiger Anwendungsbereich katalytischer Reaktionen wurde jedoch bisher nicht unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, nämlich die Wirkungsweise der Kontaktträger oder Mischkatalysatoren. Seit längerer Zeit weiss man von der Anwendbarkeit besonders oberflächenreicher Katalysatoren, und man führt heute die wesentlichsten grustechnischen Reaktionen, wie die NH_3 - Synthese, Krackprozesse und eine Fülle organischer Synthesen an Trägerkatalysatoren durch. Es ist naheliegend, deren Wirksamkeit allein auf grobe Oberflächenausbildung und kristallographische Stabilität zurückzuführen, doch gibt es Anzeichen, nun auch die elektronische Wechselwirkung zwischen Träger- und Katalysatorschicht zu beachten. Arbeiten von SCHWAB, RUDOLPH und ROST (5) sowie von SCHWAB und SCHULTES (6) untersuchten den Einfluss des Trägers auf eine dünne Metallhaut. Ihre Deutung, die sog. synergetische Verstärkung, leitet schon auf die Untersuchung elektronischer Mechanismen zwischen Träger- und Metallschicht eines Katalysators hin. Weitere wesentliche Beispiele derartiger Verstärkung sind in Arbeiten von G. M. SCHWAB und R. STAEGGER (7), sowie an Al_2O_3 - C Mischungen die Arbeiten von I. J. ADADUROW und P. J. KRAINI (8).

Eine ausführlichere Zusammenfassung der Erfahrungen an Mischkatalysatoren gibt der Aufsatz von G. NATTA und R. RIGAMONTI (9 Forts.). Langjährige Erfahrungen sind niedergelegt von A. MITTASCH (10). Auf unseren Problemkreis führte die Arbeit von W. MÜLLER hin, die zum ersten Male bei einem System von MgO-Ag und MgO-Cu auf elektronische Beeinflussung des katalytisch wirksamen Metalls durch einen n-leitenden Träger schliessen läßt. Nachweismethode war bei W. MÜLLER gleichfalls die HCOOH -Dehydrierung. (11)

Von großem Interesse ist dazu auch eine neuere Arbeit von P. W. SELWOOD, in der auf magnetischem Wege gezeigt wird, wie sich ein funktionierender Ni-Katalysator in seiner 3-d Elektronenkonzen-

tration verändert, wenn er durch Wasserstoff-Ionen-Sorption beeinflusst wird. (12)

Uns stellte sich nun die Aufgabe, festzustellen, inwieweit ein Halbleiterträger von definierten elektronischen Eigenschaften die katalytische Aktivität dünner Aufdampfschichten von Metallen veränderte. Die Schottkysche Gleichrichtertheorie legte dabei den Gedanken nahe, daß an den Phasengrenzen Potentialdifferenzen auftreten, so daß Ladungsträger von einer Phase in die andere überwechseln können, und daß auch hier die veränderte Elektronenkonzentration in der obersten Brillouin Zone von Co, Ni und Ag für eine Veränderung der Aktivierungsenergie des HCOOH -Zerfalls verantwortlich ist.

Unter Ausnützung einer größeren Zahl experimenteller Möglichkeiten legten wir zunächst die elektronischen Eigenschaften der Halbleiterträger fest und dann auch stichprobenartig die B E T -Oberfläche eines unserer fertigen Katalysatoren. In drei größeren Versuchsgruppen betrachten wir dann :

1.) die Elektronendichte auf dem 3-d Niveau von Ni-Filmen auf verschieden fehlgeordneten Halbleiterträgern mit Hilfe von Näherungen des magnetischen Sättigungsmomentes gegen den absoluten Nullpunkt. Mit einer einfachen statischen Methode registrierten wir punktweise eine Erhöhung der Magnetisierung, wenn 3-d Elektronen des Ni-Films dem Potentialgefälle aus dem Halbleiterträger folgend im energetischen Zustand unterschiedlich beeinflußt waren.

2.) Wir weisen dann mit optischer Remission die Veränderung der Lage der Fermikante auf Grund von Halbleitereinflüssen in den dünnen Metallschichten Ni und Ag nach.

3.) Im experimentellen Hauptteil untersuchen wir die Veränderung der katalytischen Aktivität von aufgedampften Co, Ni und Ag-Schichten auf n-leitendem Al_2O_3 mit dem HCOOH -Zerfall. Es zeigen sich Erniedrigungen bzw. beim Ag Erhöhungen der Aktivierungsenergie um beträchtliche Werte. Wir variierten dann die Elektronenkonzentration der Träger und konnten eine stetige Abhängigkeit der Aktivierungsenergie dieser Zerfallsreaktion von der Ladungsträgerkonzentration feststellen.

Diese Veränderungen zeigen eine derartige Systematik, daß wir bereits nach unseren bisherigen Versuchen in der Lage sein werden,

gewisse Voraussagen über Katalysatoren gewünschter Aktivität zu treffen, indem wir die Elektronenkonzentration des Halbleiterträgers systematisch beeinflussen. Die theoretische Deutung greift bei den Elektronenmechanismen auf die Schottkysche Gleichrichter-Modellvorstellung zurück. Eine mehr äusserliche formale Betrachtung vergleicht die Katalysatoreigenschaften unserer Versuche und läßt in gewissen Grenzen Übereinstimmung des katalytischen Verhaltens verschiedener Metalle bis zur Konzeption eines "isokatalytischen Punktes" bei geeigneter Trägerdotierung erwarten. Natürlich sind derartige theoretische Ansätze nur auf den Ergebnissen unserer eigenen Untersuchungen aufgebaut, aber sie führen doch im Verständnis der Wirkungsweise von Mischkatalysatoren über die rein empirische Betrachtungsweise hinaus.

Experimenteller Hauptteil

I./- Übersicht, Untersuchungsmethoden

Wir führen in dieser Arbeit den Haupteinfluß der Veränderung in der Wirkungsweise von Mischkatalysatoren auf elektronische Wechselwirkungen zwischen Trägersubstanz und katalytisch wirksamem Metall zurück. Unsere verschiedenartigen Versuche sind daher in der Absicht angelegt, derartige Wechselwirkungen so extrem wie möglich zu demonstrieren und Veränderungen in der katalytischen Wirksamkeit nicht nur, wie bisher üblich, auf die Oberflächenausbreitung und auf die geometrische Form der Katalysatoranordnung zurückzuführen. Wir bemühten uns nicht nur in der Stoffauswahl um die geeignetsten Systeme, sondern auch in der Auswahl der physikalischen Untersuchungsmethoden, die uns derartige Wechselwirkungen am deutlichsten zeigten. Nachdem eine direkte Messung der Kontaktpotentiale zwischen den extrem dünnen Metallschichten und den Halbleiterträgern auf elektrischem Wege wenig Erfolg versprach, entschlossen wir uns zu den in Teil II/3 und II/5 beschriebenen Versuchen, die den Sinn hatten, die in Teil II/4 beschriebenen katalytischen Ergebnisse auch unter abweichenden physikalischen Bedingungen zu stützen. Teil II/4 bringt daher nur die zum Problem der Mischkatalyse interessanten Ergebnisse, während die in Teil II/1 und II/2 dargestellten Untersuchungen mehr im Sinne einer Materialprüfung zum Festlegen unserer Katalysatoreigenschaften zu verstehen sind.

II./-1. Katalysatorauswahl, präparative Einzelheiten

Es wurde der Einfluss von n-leitenden Halbleiterschichten auf katalytisch wirksame Metalle untersucht, deren Eigenschaften im kompakten Zustand bereits gut bekannt waren. (9)

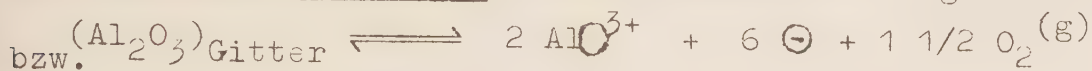
Wir wählten Co, Ni und Ag und untersuchten diese Metalle in der gleichen Kristallitgröße, als dünne Aufdampfschichten auf dem massiven Metall selbst.

Die Halbleiterträger sollten ohne Veränderung ihrer kristallographischen Struktur in Richtung stärkerer sowie schwächerer Elektronenkonzentration dotierbar sein. Außerdem mußten sie bis 400° C temperaturbeständig sein und chemisch sowie mechanisch den Anforderungen

unserer Versuch entsprechen. Das heisst, sie durften keine Veränderung der Ameisensäure bewirken, wie etwa Polymerisationen oder Brenzreaktionen, die an MgO auftraten. Ebensowenig durften sie mechanisch zerfallen, damit die Metalloberfläche nicht durch nackte Oxydstellen unterbrochen wurde, wie etwa bei ZnO unter dem Einfluß der Ameisensäure. Außerdem durfte das Oxyd nicht allzu leicht unter dem Einfluß der Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxyd- Atmosphäre des HCOOH-Zerfalls reduzierbar sein, wie etwa das CdO. Nach aussondernden Voruntersuchungen wählten wir Al_2O_3 als Grundträgersubstanz für unsere katalytischen und magnetischen Versuche (Teil II/3 und II/4). Bei den milderer Bedingungen der analogen optischen Versuche (Teil III/5) war ZnO gut geeignet.

Al_2O_3 sowie ZnO sind bei normalen Bedingungen Überschuß (n)-Leiter. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz haben die stöchiometrisch aufgebauten Kristalle bei mittleren Temperaturen größere Mengen Sauerstoff abgegeben. Dabei kommt es entweder zu einem Überschuß von Kationen durch Einbau auf Zwischengitterplätzen, oder zu einer Unterbesetzung des Sauerstoffs auf sog. Sauerstoff-Ionenleerstellen im Gitter. Die dem Sauerstoff zugehörigen Elektronen bleiben sozusagen als freie Elektronen im Leitfähigkeitsband des Kristalls zurück.

Den Dissoziationsvorgang formulieren wir in folgender Weise:



Zu Untersuchungen über den genaueren Mechanismus siehe (13 und 14). Nehmen wir an, der n-Leiter habe die Elektronenkonzentration $\times \ominus$, dann wird sich durch den gleichmäßigen Einbau von kleinen Mengen höherwertiger Ionen als p o s i t i v e Substitutionsstörstellen eine höhere Gesamtkonzentration an Kationenladungen ergeben, was eine Vermehrung der Leitfähigkeitselektronen zur Folge hat, damit die Neutralität gewahrt bleibt. Umgekehrt bildet sich durch die Dotierung von Metallionen geringerer Wertigkeit bei etwa gleichem Sauerstoffgehalt des Gitters eine relativ zur reinen Substanz verkleinerte Konzentration freier Elektronen im Leitungsband aus. (15)

Herstellung: Al_2O_3 (p. a. Merck) wurde mit je

5 Mol % NiO

2 Mol % BeO

mechanisch vermischt und zur Einstellung des

2 Mol % GeO_2

5 Mol % TiO_2

Fehlordnungsgleichgewichts bei 1050°C je 4,5 Stunden gesintert.

ZnO (p. a. Merck) wurde dotiert mit 1, mit 2 und mit 3 Mol % Al_2O_3 sowie mit 1, mit 2 und mit 3 Mol % Li_2O . Sintertemperatur 500°C, Sinterzeit: 4 Stunden, ebenso wie Al_2O_3 in Normalatmosphäre.

In der Schottkyschen Symbolik ergeben sich folgende Einbaumechanismen bei unverändertem Wirtsgitter:

Verstärkung der Leitfähigkeit durch Donatorbildung bei:



entsprechend für GeO_2 im Al_2O_3 Gitter, und



im ZnO Gitter.

Abschwächung der Überschußleitung durch Akzeptorbildung



entsprechend für BeO im Al_2O_3 Gitter, und



im ZnO Gitter.

Thermodynamische Betrachtungen, die diese Schreibweise der Fehlordnungsgleichgewichte rechtfertigen, finden sich bei K. HAUFFE. (15) Die scheinbaren Ionenradien der Metallionen sind von gleicher Größenordnung, so daß Gitterverzerrungen bei geringer Dotierung vernachlässigbar klein sind. Im übrigen waren die Stoffe so ausgewählt, daß die scheinbaren Ionenradien in der Größenordnung mit Al^{3+} bzw. Zn^{2+} übereinstimmten und sich gut in das reguläre Al_2O_3 -Gitter bzw. das ZnO-Gitter einpassten.

Tabellenwerte der scheinbaren Ionenradien R_s :

Al^{3+} : 0,57 Å , Ti^{4+} : 0,64 , Ge^{4+} : 0,45 , Ni^{2+} : 0,78 , Be^{2+} : 0,34 , Zn^{2+} : 0,83 , Al^{3+} : 0,57 , Li^{1+} : 0,78 .

Es ist möglich, daß sich auf Grund von Überdotierungen und etwa schlecht passendem Ionenradius bei BeO und bei 3 Mol % Li_2O Gitter-

verengungen oder Inhomogenitäten ergeben haben.

Ladungsträgerkonzentration der Trägerhalbleiter.

Die erwartete Änderung der Elektronenkonzentration in den Halbleiterträgern auf Grund von gerichteten Dotierungen wurde nun mit Leitfähigkeitsmessungen exakter verfolgt. Damit werden wir in der Lage sein, die Halbleiterpräparate in ihren elektronischen Eigenschaften untereinander zu vergleichen. Die gesinterten Proben bekannten Formats wurden kontaktiert und unter gleichen Bedingungen, d.h. Normalatmosphäre und konstant geregelter Temperatur gemessen. Entsprechend den verschiedenen Herstellungsbedingungen sind jeweils nur die Al_2O_3 - und die ZnO - Systeme unter sich vergleichbar.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die Leitfähigkeiten bei entsprechender Temperatur. Die Werte $\int^*$ der Widerstände entstammen Strom-Spannungscharakteristiken, deren geradliniger Verlauf Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für diese Substanzen zeigte. Die Leitfähigkeit ist, wie man sieht, stetig abhängig vom Dotierungsgrad. Innerhalb des gleichen Wirtsgitters dürfen wir näherungsweise gleiche Elektronenbeweglichkeit voraussetzen. Dann ist die Elektronenkonzentration bei konstanter Temperatur direkt proportional der Leitfähigkeit. Zur Abschätzung der Größenordnung und zur sicheren Entscheidung der n- oder p-Typ-Leitung wurden am Al_2O_3 Halleffektmessungen durchgeführt.

Tabelle 1 .

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Al_2O_3 (rein)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$
$R_H = +(4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$+(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$+(8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
$N = 6 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$

Den Wert der Hallkonstanten R_H in cm^3/Cb gibt Tabelle 1. Aus dem Vorzeichen schließen wir auf n-Leitung. Wegen

$$R_H = + \frac{3}{8} \frac{\hbar}{N \cdot c \cdot e}$$

erhalten wir bei mittlerer Temperatur die Dichte quasifreier Elektronen $N [1/\text{cm}^3]$ in der angegebenen Größenordnung.

Die Dotierungswirkungen des Al_2O_3 und Li_2O im ZnO sind gut bekannt, so daß wir uns mit den Leitfähigkeitsmessungen zufrieden geben konnten.

Tabelle 2.

Substanz	Ohmscher Widerstand	Leitfähigkeit	Messtemperatur	Bemerkungen
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$7 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	900	verstärkte n-Leitung
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$	$9,5 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	900	verstärkte n-Leitung
Al_2O_3 (rein)	$12,0 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	900	n-Leitung
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$	$14,0 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	900	abgeschw. n-Leitung
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	$20,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	900	abgeschw. n-Leitung
$\text{ZnO} + 3\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$0,4 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	150	verstärkte n-Leitung
$\text{ZnO} + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,67 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	150	verstärkte n-Leitung
$\text{ZnO} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$	$3,0 \cdot 10^3$	$0,82 \cdot 10^{-4}$	150	verstärkte n-Leitung
ZnO (rein)	$24,0 \cdot 10^3$	$0,10 \cdot 10^{-4}$	150	n-Leitung
$\text{ZnO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}$	$53,0 \cdot 10^3$	$0,047 \cdot 10^{-4}$	150	abgeschw. n-Leitung
$\text{ZnO} + 2\% \text{Li}_2\text{O}$	$75,0 \cdot 10^3$	$0,034 \cdot 10^{-4}$	150	abgeschw. n-Leitung
$\text{ZnO} + 3\% \text{Li}_2\text{O}$	$81,0 \cdot 10^3$	$0,031 \cdot 10^{-4}$	150	abgeschw. n-Leitung

Weitere Stoffuntersuchungen an drei repräsentativen Halbleiterträgern treten als Nebenergebnis der unten folgenden magnetischen Zustandsbestimmungen am Ni-Film auf. Sie werden im Abschnitt II/3 abgehandelt.

Die dotierten Halbleitersubstanzen wurden nun in Form von Preßkörpern im Hochvakuum mit den Metallen dünn bedampft (16). Weil die Metallmenge so klein war, bestimmten wir nur in einigen Fällen die Nickelmenge quantitativ auf kolorimetrischem Wege nach der Methode von MITCHELL und MELLON (17) .

Dazu wurde auf der Grundlage des Beerschen Gesetzes

$$\log I/I_0 = \text{Log } \epsilon \cdot c \cdot d$$

in einem passenden Wellenbereich die Lichtabsorption mit einem Zeisschen Spektralphotometer gemessen.

Die Ni-bedampften Halbleiterpastillen wurden in HNO_3 zerstoßen, abgeraucht, mit HCl aufgenommen, gefiltert, das Filtrat getrocknet und mit HCl angesäuert. Dann wurde 1 ml Bromwasser, 4 ml konz. NH_3 Wasser, 35 ml Aethanol sowie 30 ml 0,1% Dimethylglyoxim-Lösung dazu gegeben, aufgefüllt auf das Vergleichsvolumen und nach einer gewissen Einstellzeit gemessen. Die rötliche Trübung der Lösung wurde durch Alkohol 1 - 2 Stunden stabilisiert. Die Eichlösung wurde gegen ein Lösungsgemisch ohne Ni-Ionen gemessen, die Probelösung gegen ein Gemisch ohne Dimethylglyoxim mit entsprechender Aethanol Zugabe. Aus dem Vergleich der Kurven mit gleichen Konstanten ergeben sich Nickel-mengen zwischen $1,3$ und $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ g}$. Entsprechende Größenordnungen werden bei vergleichbaren Aufdampfbedingungen mutmaßlich auch andere Metallfilme auf Proben gleicher Fläche haben.

Für die Dicke der aufgewachsenen Metallschichten können wir nur rohe Schätzungen angeben, da sich auf den porösen kristallinen Trägern keinesfalls geometrisch glatte Schichten ausbilden konnten. Aus der Größe der Sättigungsmagnetisierung von rund 50 Gauss, die im Teil II/3 bestimmt wurde, schätzen wir im statistischen Mittel die Schicht dicken im Vergleich mit Arbeiten von E. C. CRITTENDEN und R. W. HOFFMANN (18) zu $10 - 100 \text{ \AA}$ ab.

II/2.-Oberflächeneigenschaften der verwendeten Katalysatoren.

Um einen Anhaltspunkt für die Größe der Oberfläche der verwendeten Katalysatoren zu bekommen, wurde eine Modelluntersuchung nach dem B E T - Verfahren durchgeführt. (19)

Ein Al_2O_3 - Presskörper, der bei 12 to Pressdruck geformt und 4,5 Stunden bei 1050°C gesintert war, wurde in trockenem Zustand ver-

messen. Dieselbe Probe wurde unter den üblichen Bedingungen mit Ni bedampft und umgehend in die B E T - Apparatur gebracht, die sofort evakuiert wurde. Nach dieser Oberflächenmessung wurde dieselbe Pastille einige Zeit dem HCOOH-Dampf ausgesetzt und nach dem Trocknen wurde die Oberfläche ein drittes Mal vermessen. Wir erhalten dabei drei Werte der spezifischen Oberfläche, die zwar nicht bei allen verwendeten Katalysatoren quantitativ überein zu stimmen brauchen, die aber doch für die Veränderung der Oberfläche des Halbleiterträgers beim Bedampfen und beim Zerfall typisch sind.

Dem Verfahren liegen folgende Betrachtungen zu Grunde:

Die äußere geometrisch erfaßbare Oberfläche eines gepreßten Pulvers stellt nur einen geringen Teil der Gesamtoberfläche des Katalysatorkörpers dar. Chemische Vorgänge, die auf Gasadsorption zurückzuführen sind, spielen sich genau so gut an der sog. inneren Oberfläche ab, d.h. in Ritzen, Spalten und allen denkbaren Unebenheiten des gepreßten Pulvers. Man ist daher gezwungen, um die für eine Gasreaktion wirksame Fläche zu erfassen, Gasmolekeln zu adsorbieren und aus den Mengenänderungen der Vorratsgase auf die Größe der Oberfläche zu schließen. Praktisch verwendet man N_2 als inertes Adsorptionsgas und adsorbiert bei $77^\circ K$.

Die ins einzelne gehende Beschreibung der verwendeten Apparatur findet sich in der Dissertation von H. MARHENKEL. (20) Die Abb.4 zeigt nur schematisch, wie die Probe selbst zur Messung gelangte und wie die verschiedenen Adsorptionsvolumina N_2 bei der Messung dimensioniert werden konnten.

Gleichungen, die den formalen Typ der Adsorptionsisotherme wiedergeben sind u.a. auch die Form von Langmuir:

$$v = \frac{v_m \cdot b \cdot p}{1 - b \cdot p} \quad \text{mit } v_m = \text{Gasmenge zur monomolekularen Bedeckung}$$

Sie setzt homogene Adsorptionswärme, Vernachlässigbarkeit der zwischenmolekularen Kräfte sowie eine monomolekulare Schicht voraus. Ein Gleichungsansatz von S. ROSS (21) erfaßt die Zusammenhänge bei multimolekularer Adsorption ganz allgemein. Für n adsorbierte Schichten ist in spezieller Form die B E T Gleichung in der Form

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot x}{1 - x} \cdot \frac{1 - (n+1) x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1) x - c x^{n+1}}$$

üblich. Sie ist für $n = 1$ mit der Langmuir-Gleichung identisch. Für $n \longrightarrow \infty$, also Adsorption an freier Oberfläche, entsteht daraus:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Aus der linearen Beziehung zwischen $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ und $\frac{p}{p_0}$ läßt sich die Konstante $\frac{1}{v_m \cdot c}$ sowie die Steigung $\frac{c - 1}{v_m \cdot c}$ bestimmen. Es ist

üblich, den Oberflächenbedarf einer Molekel Stickstoff zu $16,2 \text{ \AA}^2$ anzunehmen. (22) Einem $\text{cm}^3 \text{ N}_2$ unter Normalbedingungen entspricht dann eine Oberfläche von $4,36 \text{ m}^2$. Die spezifische Oberfläche $S[\text{m}^2/\text{g}]$ erhält man durch Multiplikation des Oberflächenbedarfs von $1 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ mit v_m , auf 1 g des Adsorbens bezogen. Das bei dem Druck p adsorbierte Gasvolumen

$$v = \mathcal{V} - v'$$

ergab sich aus v' , dem Adsorptionsvolumen der vorhergehenden Druckstufe, sowie aus $\mathcal{V}$, dem Ausgangsvolumen aller Gase in der Apparatur. Aus den Apparate-Dimensionen bestimmte sich $\mathcal{V}$ wie folgt:

$$\mathcal{V} = \left(\frac{273,2}{760 \cdot g} \left[\frac{p_a(36,9 + \Delta v - v_B) + p \cdot 94,7 - p(131,6 + \Delta v - v_B)}{T_R} - (p - p) \frac{(56,56 - v_w)}{77,4} \right] \right)$$

T_R ist die Raumtemperatur in $^\circ\text{K}$,

g das Pastillengewicht ($1,388 \text{ g}$),

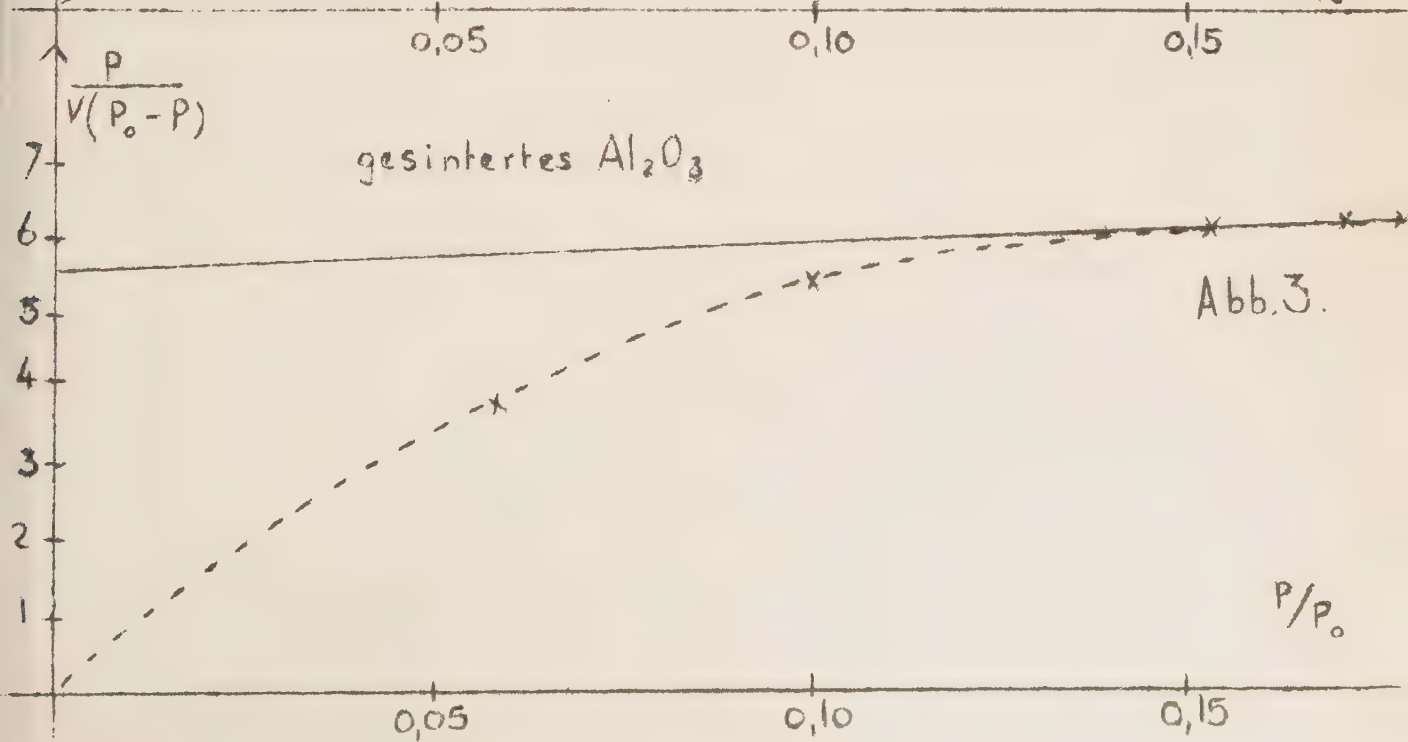
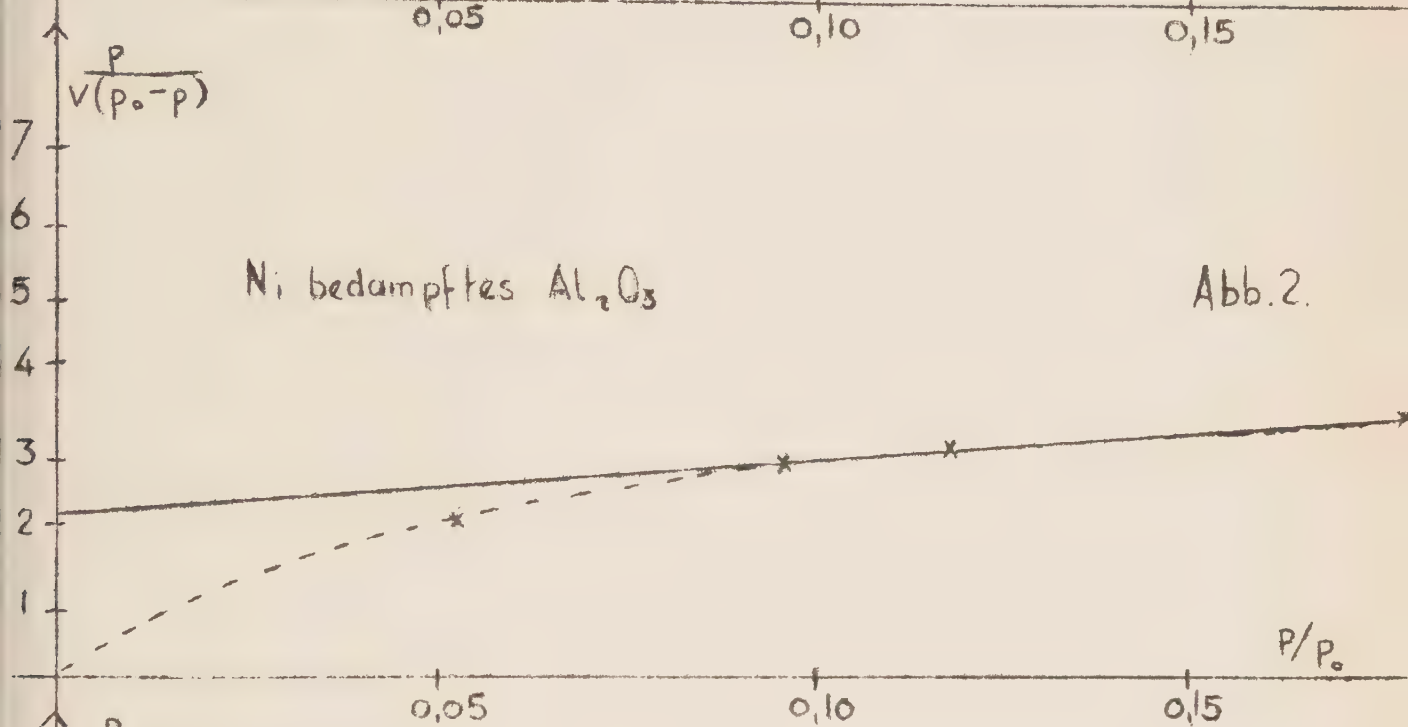
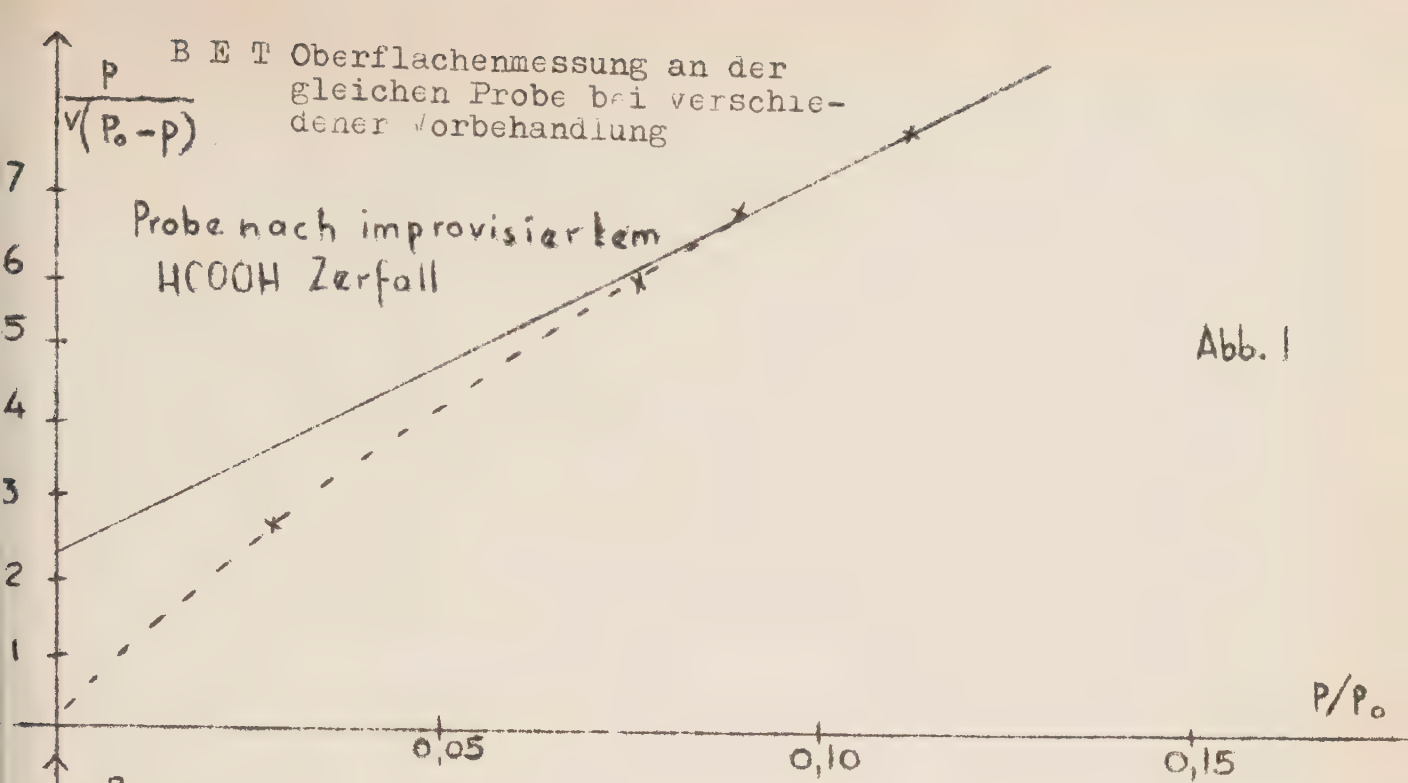
p_a der Anfangsdruck,

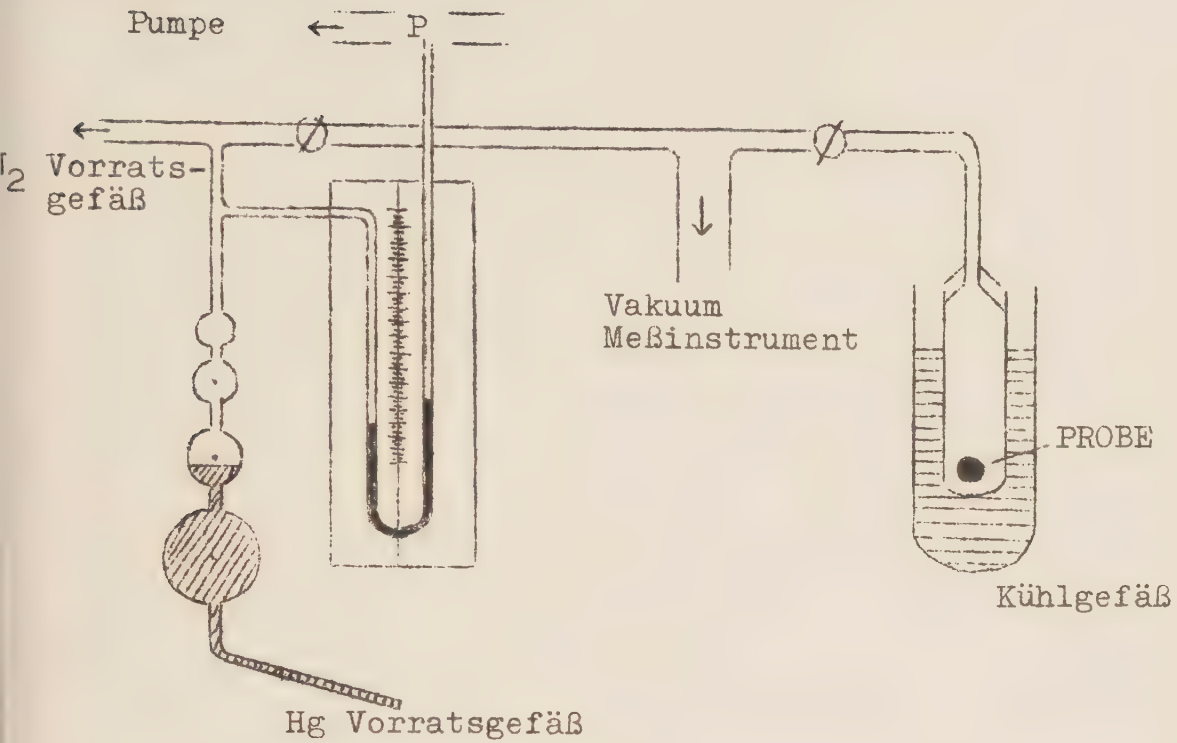
v_B das Gerüstvolumen ($0,944 \text{ cm}^3$) und

$\Delta v = 0,708 (555,5 - p)$.

Die Messungen fanden bei einer Raumtemperatur zwischen 22° und $23,6^\circ\text{C}$ statt. Wir erhielten bei:

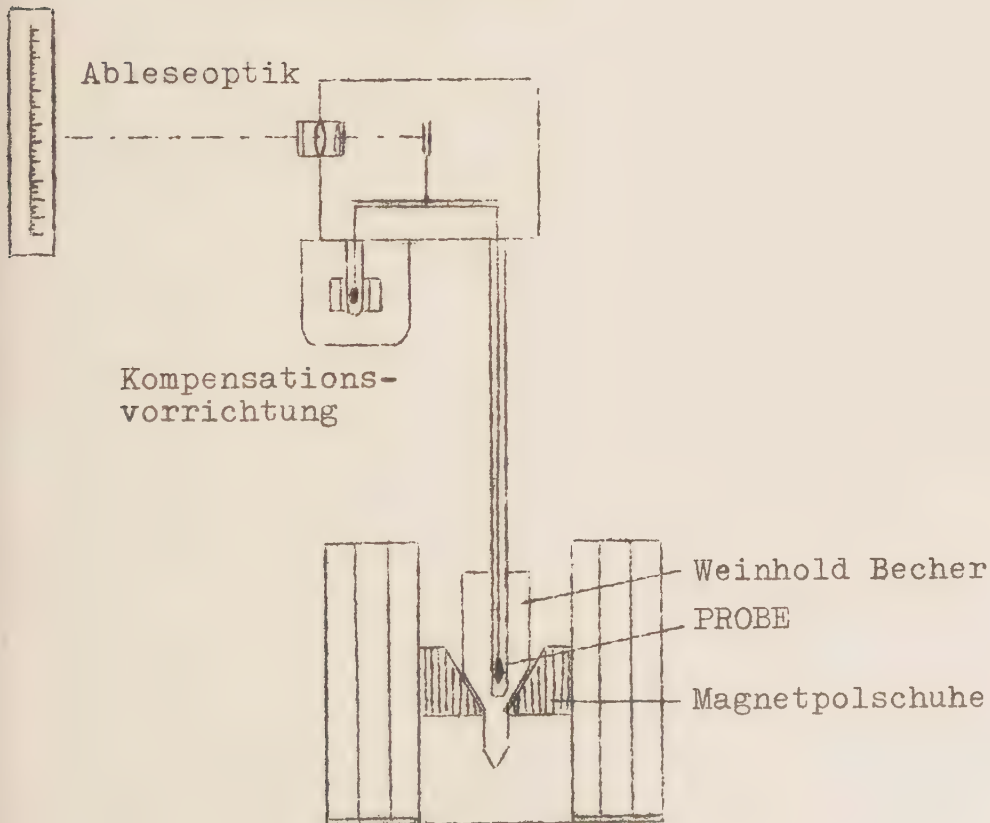
	Al_2O_3	Ni bed. Al_2O_3	Probe nach HCOOH-Zerfall
das Adsorptionsvolumen in $[\text{cm}^3 \text{ N}_2]$	$125,4 \pm 10$	$111,7 \pm 9,5$	$25,2 \pm 2$
als spez. Oberfläche in $[\text{m}^2/\text{g}]$	$546,0 \pm 45$	$487,0 \pm 45$	$109,5 \pm 10$





Schema der Waage

Abb. 5.



Siehe dazu auch Abb. 1 - 3 mit Darstellungen der B E T Geraden. Es ist ersichtlich, daß die spezifische Oberfläche S durch den Aufdampfprozeß verkleinert wird. Vermutlich werden feine Poren des Al_2O_3 Gefüges verdeckt bzw. verstopft durch das kondensierte Ni-Metall. Die Veränderung liegt in der Größenordnung von 10 bis 15% . Nach dem HCOOH -Zerfall wird die Oberfläche durch Zusammensintern erheblich kleiner (ca. 75%). Die Bedeckung durch Ameisensäuremolekeln schließen wir aus, weil wir die Probe ausheizten und bei 10^{-6} Torr mehrere Stunden entgasen ließen. Eine Gewichtsangabe der Katalysatoren gibt also in erster Näherung einen Vergleichswert der wirkenden Oberfläche an, die zwischen 100 und 500 $[\text{m}^2/\text{g}]$ je nach Dauer der Zerfallsreaktion liegt.

Kleiner werdende Oberfläche läßt auch die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf einer Reaktion verstehen.

II/3.- Veränderung des magnetischen Moments an Ni-Filmen durch Einfluß verschieden dotierter Halbleiterträger.

Den Messungen des magnetischen Zustands der aufgedampften Ni-Filme lag die Idee zu Grunde, die Konzentration der 3-d Elektronen pro Atom, die für das magnetische Moment massgeblich ist, würde sich durch den Einfluß der verschiedenen Randschichtkonzentrationen der Halbleiterträger in definierter Weise verändern. Vorausgehende experimentelle Arbeiten anderer Autoren lassen erkennen, daß sich ferromagnetische Substanzen durch äußere Einflüsse wie Gasadsorptionsschichten und Fremdmetall Zuschlag sowie durch Mischen mit Oxyden in der Höhe ihrer Sättigungsmagnetisierung tatsächlich verändern lassen. (23)

Die stark feldabhängige Magnetisierung, die die Ni-Filme bei unseren Versuchen zeigten, nähert sich erst bei sehr hohen Feldstärken dem ferromagnetischen Sättigungszustand. Die Vorstellung ist dabei: innerhalb von Kristallbezirken einer bestimmten Mindestgröße, den sog. Weisschen Bezirken werden die nicht kompensierten 3-d Spinvektoren bis zur Ausbildung von Bloch-Wänden statistisch im äußeren Magnetfeld orientiert. Man nennt das anschaulich "Kollektivparamagnetismus". Ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht, so grenzen sich die Bezirke mit je einer Spin-Vorzugsrichtung gegeneinander ab. Austauschwechselwirkungen erhalten den Bezirk energetisch stabil.

Zur Darstellung des ferromagnetischen Verhaltens einer Substanz wird die Abhängigkeit der relativen Magnetisierung $M/M_0^{(o)}$ von der Temperatur $T^{(x)}$, die sog. Weiss-Kurve bestimmt.

Für $T/T_{\text{curie}} \longrightarrow 0$ strebt M/M_0 gegen 1. Aus der allgemeinen Form

$$M/M_0 = 1 - \alpha_1 T^2 - \alpha_2 T^4 \dots$$

berechnet BLOCH (24) für kubische Kristalle

$$M/M_0 = 1 - \alpha \frac{T}{T_c}^{3/2}$$

mit $\alpha = 0,0587$ und $T_c = \frac{J}{k}$, wobei J das Austauschintegral und k die Boltzmann-Konstante sind. Änderungen der Kristallstruktur geben Änderungen von α .

Diese Grundform der thermomagnetischen Kurve liegt theoretisch fest für das reine Metall Ni. Wir erreichen diese Form bei unseren Auswertungen, wegen der unvollständigen Temperaturabhängigkeit unserer Näherungen nur in einem unvollständigen Ast.

Bei dem komplexen Verhalten ferromagnetischer dünner Schichten war eine Fülle von Parametern zu beachten, die in unseren Ergebnissen nicht zum Ausdruck kamen, die aber bei den drei Ni-Proben als gleichartig anzunehmen waren.

Dies sind:

1.)- Schichtdicken-abhängige relative Magnetisierung.

Derartige Erscheinungen sind theoretisch von KLEIN und SMITH (25,26) und experimentell von CRITTENDEN und HOFFMANN (18), JENSEN und NIELSEN (27) an Aufdampfschichten auf Glas, von DRIGO und PIZZO an elektrolytisch niedergeschlagenen Schichten untersucht worden. (28)

Nach CRITTENDEN und HOFFMANN verschwindet der Ferromagnetismus der Ni-Schichten bei Schichtdicken von $20 \text{ \AA}$ (8 - 9 Atomlagen).

2.)- Schichtdicken-abhängiger Curie Punkt.

Die Theorie von HEBER (29) ergibt starke Verminderung der Curie-Temperatur für sehr dünne Schichten. Experimentell wertvolle Bestätigungen dazu stammen von DRIGO. (28)

(o) der Index o gibt den Zustand am absoluten Nullpunkt der Temperaturskala an.

(x) theoretische Darstellung bevorzugen T/T_{curie} .

Da bei unseren Experimenten die Curie Temperaturen nicht erreicht wurden, vernachlässigen wir diesen Parameter zugunsten des Vergleichs der relativen Magnetisierung und extrapolieren unsere Werte für M und χ gegen $T \rightarrow 0$ und $H \rightarrow \infty$, so daß wir entsprechend der Blochschen Spinwellentheorie auswerten.

Es ist bemerkenswert, daß für Schichtdicken, die unseren Aufdampfschichten entsprechen, die Beziehung zwischen der Magnetisierung M und $T^{3/2}$ mehr einer linearen Abhängigkeit von T Platz macht, was in unseren Ergebnissen sehr schön zum Ausdruck kommt. (s. Abb. 10) Unsere Vergleichsdaten für μ , das Sättigungsmoment, gelten also nur für tiefe Temperaturen, idealisiert nur für den Zustand am absoluten Nullpunkt.

3.)- Um den Zusammenhang zwischen kristalliner Struktur und magnetischen Eigenschaften nicht in die Ergebnisse hinein spielen zu lassen, wurden Vergleiche nur zwischen Proben gezogen, die im gleichen Aufdampfprozeß mit Ni bedampft waren und ebenso gleiche Entmagnetisierung im abnehmenden Wechselfeld und zeitlich vergleichbare Aufeinanderfolge der Temperaturstufen erfahren hatten.

Wir kommen nun zur Messmethode und den Auswertungen unserer Versuche

Messung mit einer magnetischen Waage (x)

Zur Durchführung der magnetischen Messungen an Probekörpern gleichen Volumens aus Al_2O_3 , $Al_2O_3 + TiO_2$ und $Al_2O_3 + NiO$, die im gleichen Aufdampfprozeß mit Ni bedampft waren, diente uns eine magnetische Waage mit elektromagnetischer Kompensationseinrichtung.

(Empfindlichkeit $< 0,01$ mg. schemat. Abb. 5) .

Bei der gegebenen Versuchsanordnung (30) wird ein Probekörper in ein genau bekanntes Magnetfeld hineingezogen.

Zur Berechnung der Suszeptibilität bilden wir aus

$$\begin{aligned} dK &= d\mu \cdot \text{grad } \mathcal{H} \\ \text{mit } d\mu &= M dv \text{ und } K = \frac{M}{H} \\ dK &= K \mathcal{H} \text{ grad } \mathcal{H} dv \end{aligned}$$

(x) freundlicherweise zur Verfügung gestellt v. Prof. W. HIEBER am anorg.chem. Inst. der T.H. München.

und $d k = \frac{1}{2} K \text{ grad } (H^2) dv$
 setzt man $k = \chi \cdot \rho$
 dann wird $d k = \frac{1}{2} \chi \rho \text{ grad } (H^2) dv$
 dies wird
 integriert $k = \frac{1}{2} \chi \rho \int \text{grad } (H^2) dv$
 mit $k = \frac{1}{2} \chi \rho \int \frac{d}{dz} (H^2) dz$

wenn Feldinhomogenitäten nur in z-Richtung, also senkrecht nach oben auftreten. Vergleicht man die letzte Gleichung mit derjenigen für eine Probe gleicher Gestalt am gleichen Ort mit unbekanntem χ_u , so erhält man durch Division

$$\frac{k_u}{k_b} = \frac{\chi_u \cdot \rho_u}{\chi_b \cdot \rho_b}$$

und bei gleichem Volumen

$$\chi_u = \frac{\rho_b \cdot \chi_b \cdot k_u}{k_b \cdot \rho_u}$$

wobei ρ_b das bekannte und ρ_u das unbekannte Gewicht der Eichprobe und der zu untersuchenden Probe ist.

Auf dieser Grundlage führten wir eine Eichung des Magnetfeldes mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ durch. Damit eliminierten wir Unsicherheiten hinsichtlich Stärke und Richtung des Magnetfeldes.

Gemessen wurde bei Zimmertemperatur (293°K) bei der Temperatur eines Trockeneis-Aceton-Kühlmittels (195°K) und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77°K). Um eine Kondensation von Wasserdampf oder Sauerstoff auf den Proben zu verhindern, wurde das entsprechend abgedichtete Waagegehäuse mit dem Probestutzen auf 10^{-2} Torr evakuiert. Die auftretenden Kräfte wurden bei 10-12 Feldstärken gemessen. Die Ausschläge des anzeigenden Lichtzeigers bei eingestelltem Erregerstrom der Magnetspule wurden durch einen Kompensationsstrom i ausgeglichen. Die Kraft auf die Messprobe ist

$$K = i^2 - i_0^2 = \Delta i^2$$

i_0 ist der Kompensationsstrom bei abgeschaltetem Magnetfeld.

Die Proben wurden in einem Covar-Glasröhrchen^(x) im abgeschalteten Magnetfeld austariert und bei steigender und fallender Feldstärke

(x) diamagnetisch bis unter 20°K

gemessen, um so die Kraft als Funktion der Feldstärke zu erhalten. Der Einfluß des Halbleiterträgers wurde durch Messen der unbedampften Probe ausgeschaltet. Vektorielle Subtraktion der Kräfte ergibt dann die Kraft, die allein auf den Ni-Film wirkt. Nun konnte die Massenssuszeptibilität für jede Feldstärke punktweise untersucht werden.

Eichung, Suszeptibilitäten der Trägersubstanzen

Die Größe der Feldstärke in einem Bezugspunkt bei gegebener Erregerstromstärke zeigt die folgende Tabelle Nr. 3. Tabelle Nr. 4 gibt die Temperatur-Abhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ an (s. Abb. 6) .

Tabelle Nr. 3.

$2i$ [Amp]	H [Gauss]	$1/H \cdot 10^4$
0,4	765	13,07
0,6	1200	8,375
0,8	1675	5,963
1,0	2135	4,695
1,2	2485	4,032
1,3	2675	3,740
1,5	3030	3,300
1,6	3180	3,145
1,8	3490	2,865
2,0	3700	2,703
2,2	3890	2,571
2,4	4090	2,445
2,6	4230	2,364
2,8	4390	2,278
3,0	4540	2,203

Temperaturabhängigkeit der spez. Suszeptibilität
von Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

Abb. 6.

$$\chi_g \cdot 10^4$$

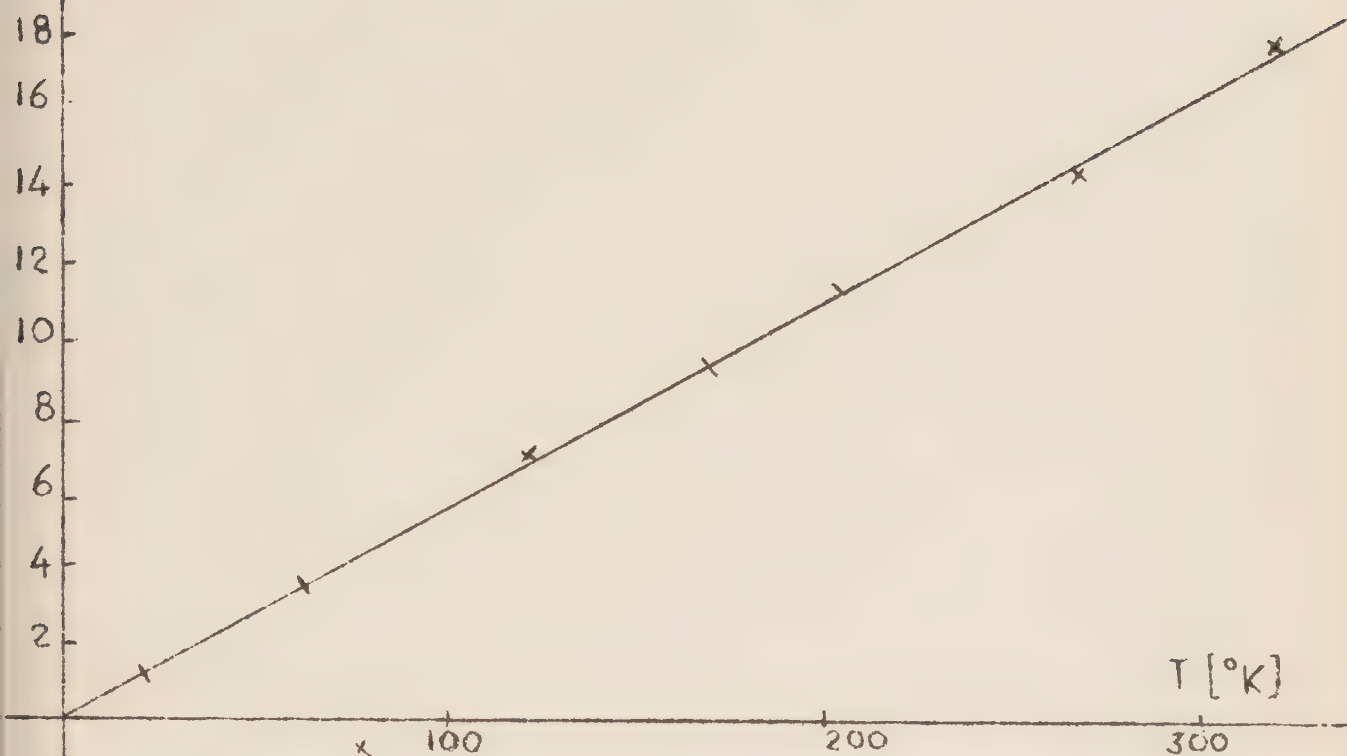


Abb. 7

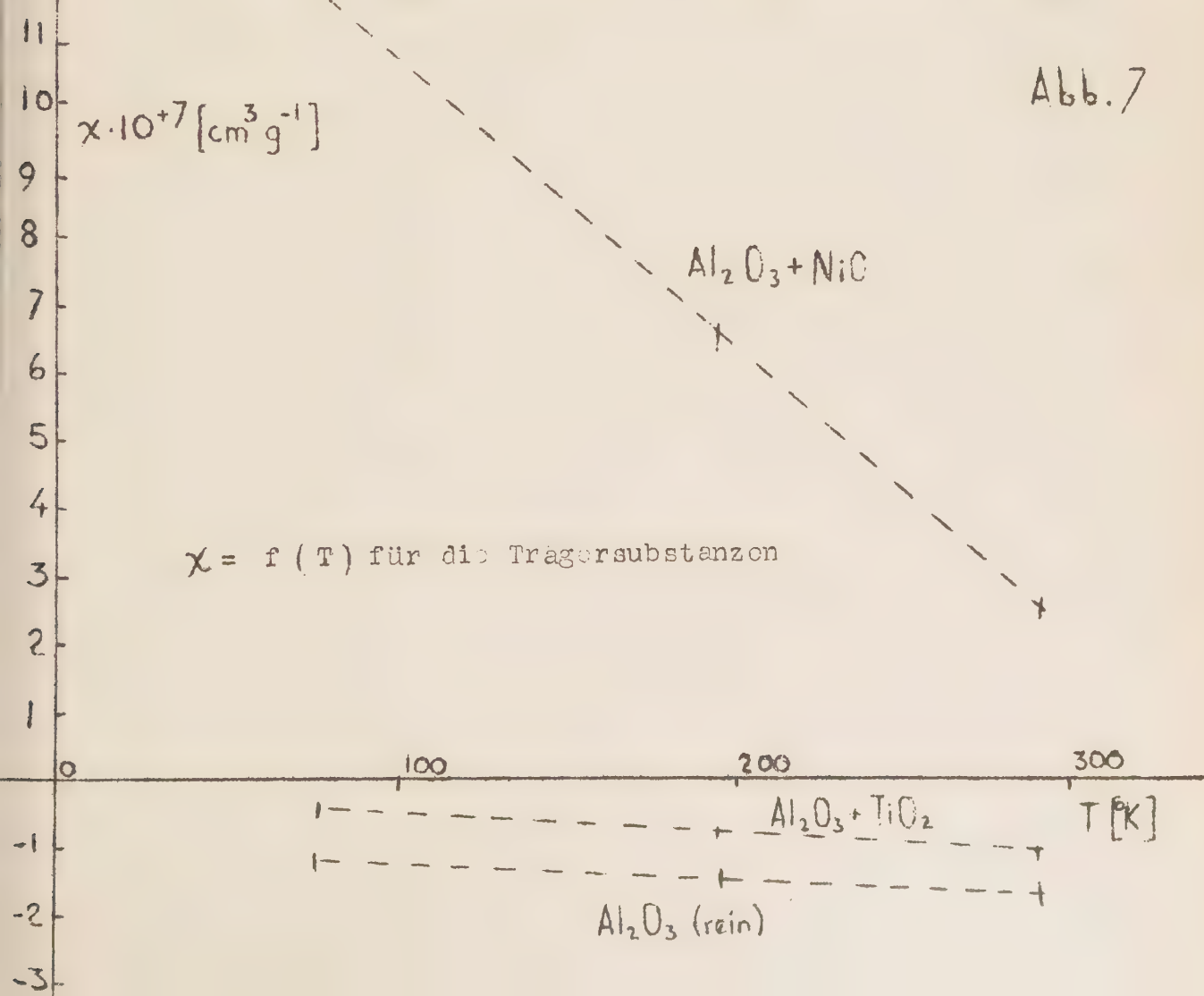


Abb. 8.

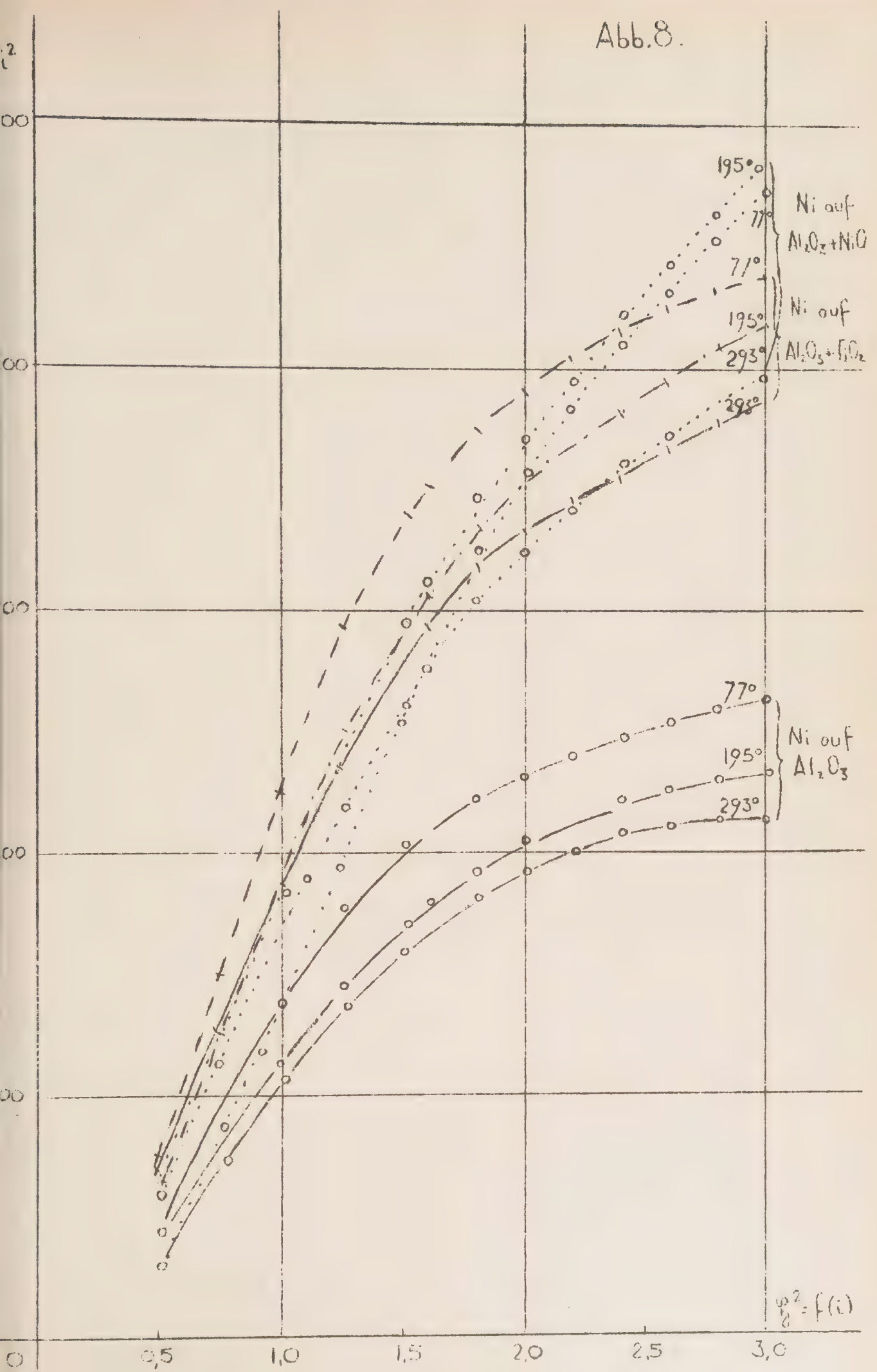


Tabelle Nr. 4.

T °K	$1/\chi \cdot 10^4 [\text{gcm}^{-3}]$
290,0	16,80
249,4	14,45
203,1	11,69
169,4	9,66
138,0	7,91
77,5	4,38
64,1	3,62
20,3	1,15
17,2	0,98
14,3	0,82

Die Messung der Grammsuszeptibilitäten der Halbleiterträger ergibt für reines Al_2O_3 Diamagnetismus, für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ schwächer ausgeprägten Diamagnetismus und für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ ausgeprägten feldunabhängigen Paramagnetismus (Abb. 7).

Vergleichsweise ist bei Zimmertemperatur

$$\begin{aligned} \chi_g \text{ für } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ rein} &: - 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \\ \chi_g \text{ für } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 &: - 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \\ \chi_g \text{ für } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} &: + 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

Literaturwerte für die Massensuszeptibilitäten der reinen Substanzen Al_2O_3 , TiO_2 und NiO (31) lassen die Lage der Suszeptibilitäten grob additiv aus der Zusammensetzung verstehen.

Nach den magnetischen Messungen bestimmten wir die aufgedampften Ni-Mengen quantitativ, wie in II/1 beschrieben, und konnten für

$$\begin{aligned} \text{Ni auf } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 & \dots\dots\dots 4,0 \cdot 10^{-5} \text{g} \\ \text{Ni auf } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (rein)} & \dots\dots\dots 1,3 \cdot 10^{-5} \text{g} \\ \text{Ni auf } \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO} & \dots\dots\dots 4,0 \cdot 10^{-5} \text{g} \end{aligned}$$

$(\chi - 1/\rho)$ für Ni-Schichten:

Abb. 9.

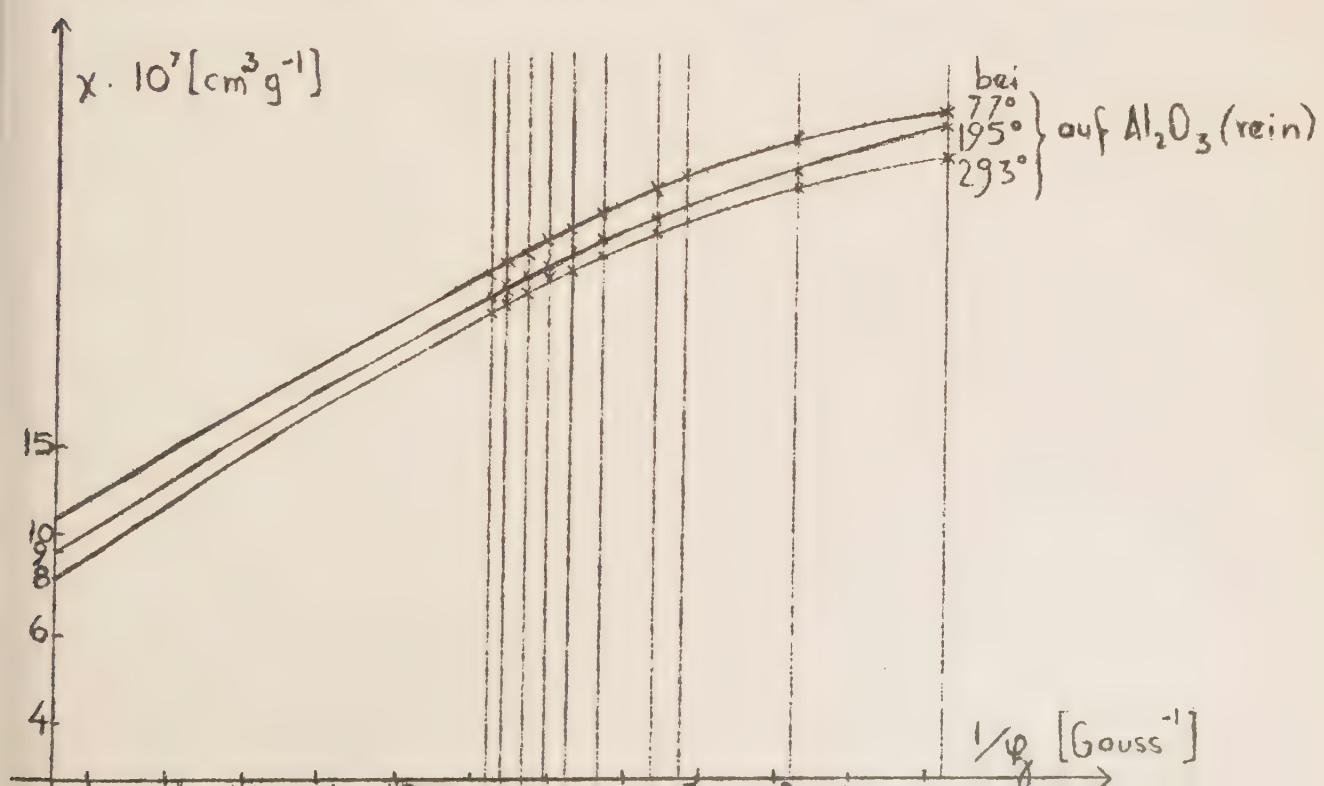
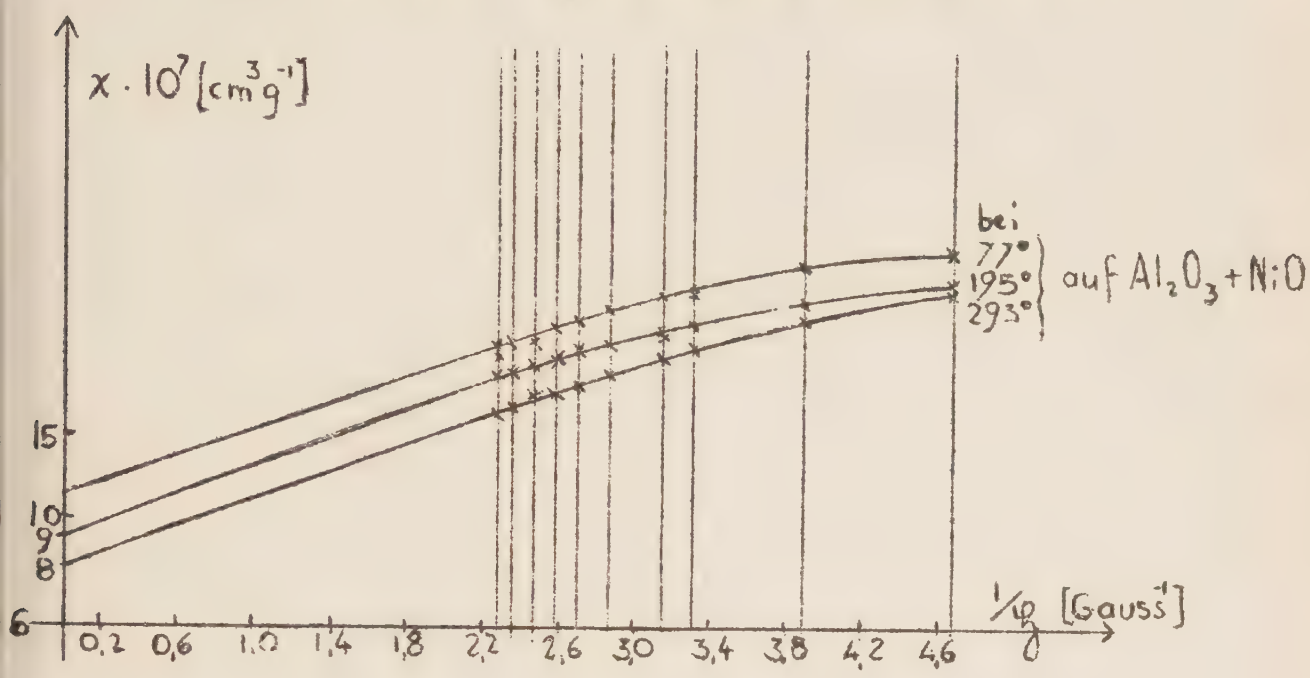
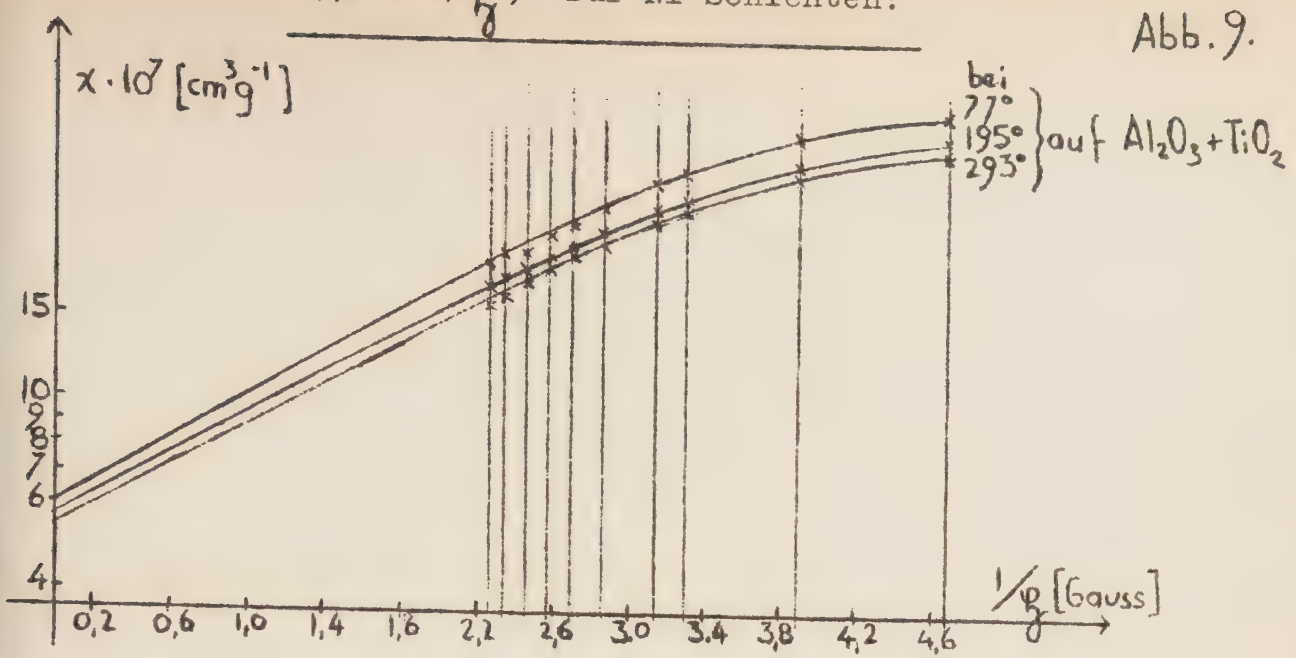


Abb. 1c.

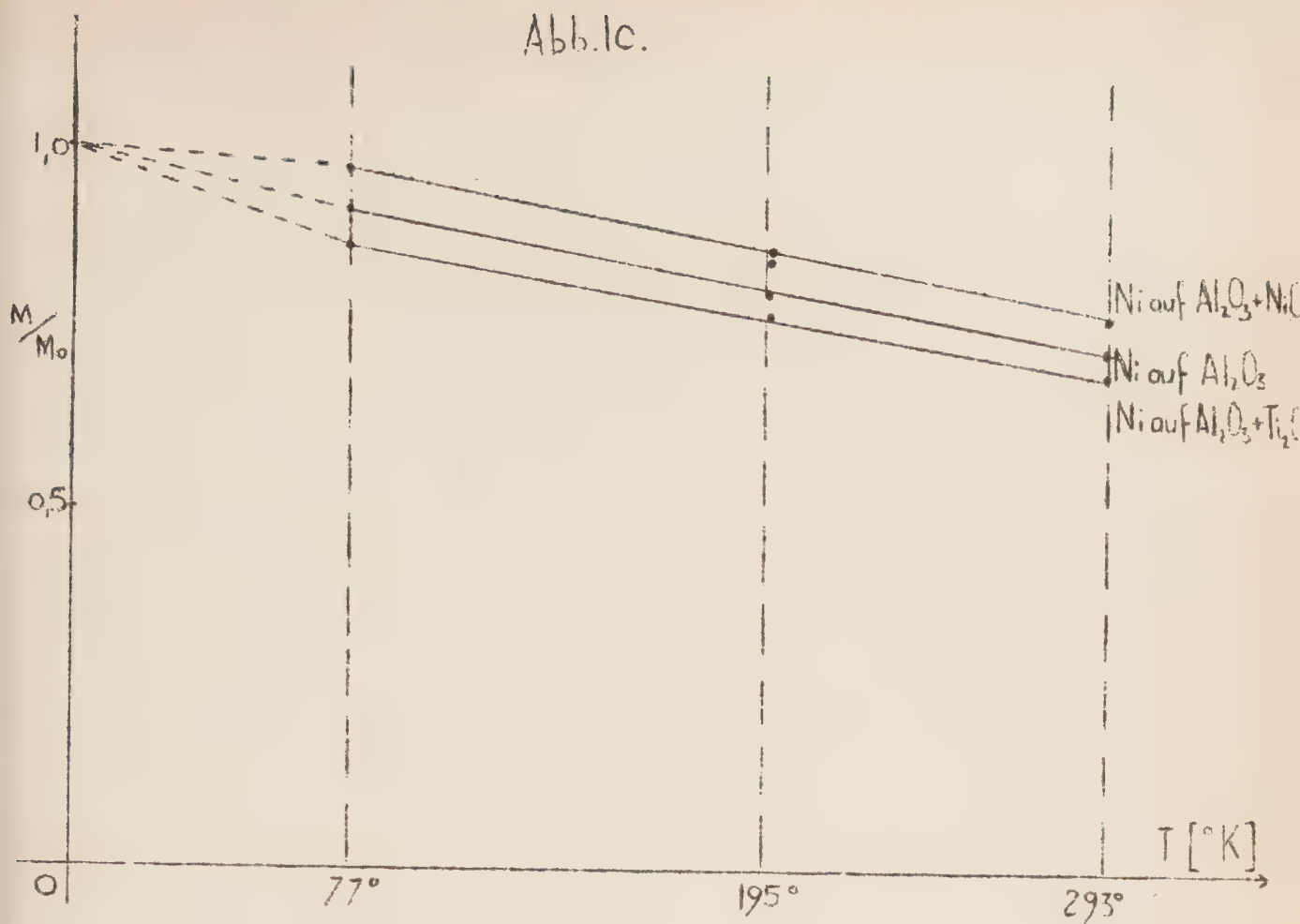
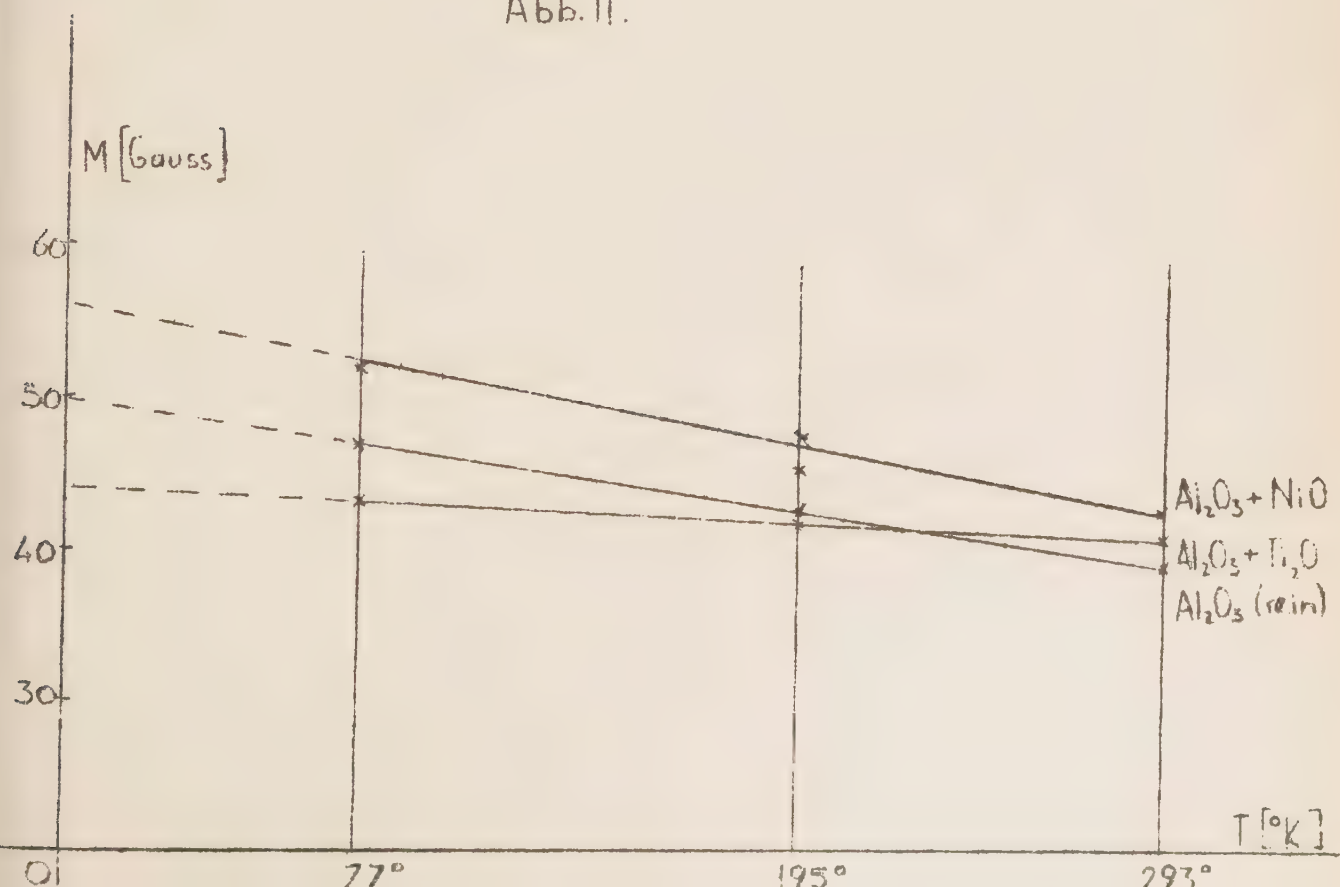


Abb. 11.



bei den folgenden Berechnungen für χ_{Masse} einsetzen.
 Aus den durch Subtraktion der Kraft auf den Träger erhaltenen Kurven (Abb. 8.), die die Kraft auf die verschiedenen Ni-Schichten bei 3 Temperaturen in Abhängigkeit von der Feldstärke zeigen, wurde zu jeder Feldstärke die Massenssuszeptibilität berechnet. In Abhängigkeit von der reziproken Feldstärke sind in Abb. 9. für je drei Temperaturen aufgetragen: die Grammsuszeptibilität von Ni auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, von Ni auf Al_2O_3 (rein) und von Ni auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$. Wir erhielten bei geringer Feldstärke im $\chi - 1/H$ Diagramm Parabeln zweiter Ordnung, die jedoch mit zunehmender Feldstärke Extrapolationstangenten anzulegen erlaubten, so daß wir für $1/H \longrightarrow 0$ die Sättigungswerte der Magnetisierung erhielten. Die so bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Magnetisierung des gleichen Ni-Films wird als Funktion von T °K dargestellt. (s. Abb. 11) Sie wurde auf $T \longrightarrow 0$ verlängert, so daß wir das Verhältnis M/M_0 als Ast einer thermomagnetischen Kurve auftragen konnten (Abb. 10). Für $T \longrightarrow 0$ strebt M/M_0 gegen 1. Die Vervollständigung dieser Funktion würde bei T_{Curie} (358°C) theoretisch vertikales Einmünden der Kurve in die T Achse ergeben. (Korrekturen: 32)

Aus der Sättigungsmagnetisierung erhalten wir die Zahl der Bohrschen Magnetonen pro Atom Nickel

$$\mu = \frac{M_{\infty,0} \cdot G_{\text{Mol}}}{\mu_0 \cdot N_L}$$

- G_{Mol} : Molgewicht (58,49)
- μ_0 : Bohrsches Magneton ($9,27 \cdot 10^{-21}$)
- N_L : Loschmid-Zahl ($6,025 \cdot 10^{23}$)

Wir erhalten als Mittelwert der sozusagen paramagnetischen Magnetisierung bei $H \longrightarrow \infty$ und $T \longrightarrow 0$ für

Ni auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$M_{\infty,0} = 44,0 \text{ Gauss}$	$\mu = 0,46 \pm 0,004$
Ni auf Al_2O_3 (rein)	$M_{\infty,0} = 49,0 \text{ Gauss}$	$\mu = 0,51 \pm 0,005$
Ni auf $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	$M_{\infty,0} = 56,0 \text{ Gauss}$	$\mu = 0,59 \pm 0,006$

Ein Fehler von maximal 12% würde die beiden äußersten Werte zusammenfallen lassen. Wir berechnen jedoch auf Grund der Genauigkeit der Wägung einen relativen Fehler von 5% innerhalb der Auswertungsmethode. Zur Kritik dieser Auswertung sei bemerkt, daß alle μ -Werte um etwa 20% zu tief liegen, was an dem Extrapolationsverfahren der $\chi^{-1/H}$ Parabeln liegen muß. (32)

Es zeigt sich also in den Ergebnissen, daß der Einfluß des schwächer n-leitenden Halbleiters die Anzahl der magnetisch wirksamen ungepaarten Elektronen vergleichsweise heraufsetzt, das 3-d Band also weniger stark beeinflusst, während der stärker n-dotierte Halbleiterträger das 3-d Band stärker auffüllt, so daß mehr Elektronen spinkompensiert bleiben, wenn man annehmen kann, daß μ des kompakten Nickels in der Höhe der Besetzungsdichte unter den Werten μ der Aufdampfschichten auf den Halbleitern liegt. Die im nächsten Abschnitt gefundenen Ergebnisse sprechen für eine derartige Auffassung. Die Träger selbst sind nicht ferromagnetisch (Abb. 7), haben also keinen verfälschenden Einfluß. Trotzdem finden wir den Anschluß an den Literaturwert $\mu = 0,54$ für kompaktes Nickel bei dieser Messmethode nur in richtiger Größenordnung.

Ein weiterer Grund für die Unstimmigkeit der absoluten μ Werte wird darin gesehen, daß die ferromagnetischen Eigenschaften der Ni-Kristallite an der Grenze der Domänen-Mindestgröße (20-40 Å) (33) noch nicht den Eigenschaften des kompakten Metalls entsprechen. Aus der Größe der Sättigungsmagnetisierung (50 Gauss) schliessen wir ja durch den Vergleich mit den CRITTENDEN und HOFFMANNschen Arbeiten bei unseren Filmen auf Schichtdicken von durchschnittlich 10 - 100 Å.

II/4 .- Ameisensäure-Dehydrierung an Co-, Ni-, und Ag-Schichten auf Halbleitern unterschiedlicher Fehlordnung.

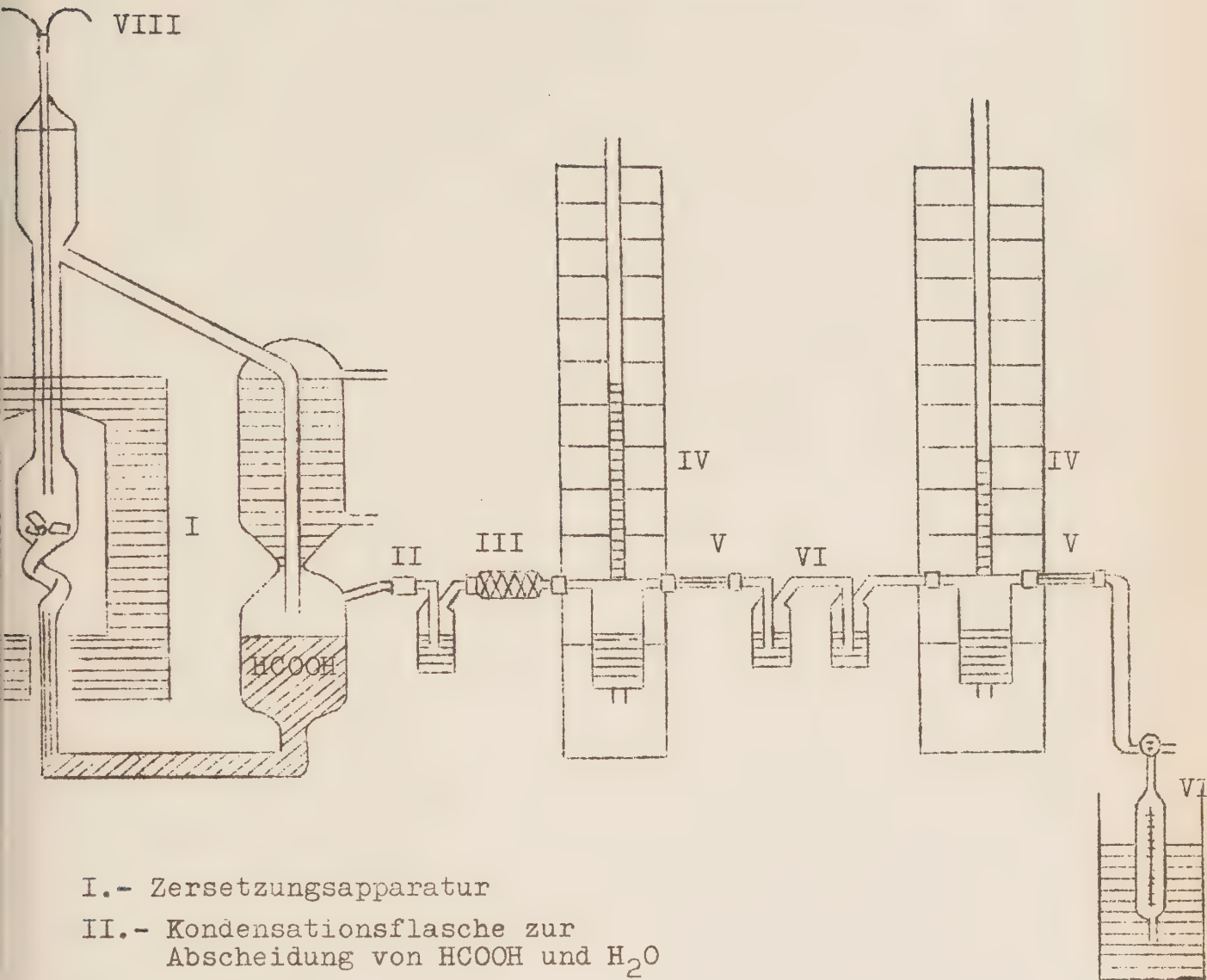
Der Einfluß der Halbleiterträger auf die katalytisch wirksamen Metalle wird mit Hilfe einer gut bekannten Testreaktion studiert.

Apparatur, Arbeitsweise

Wir verfolgten den Zerfall der Ameisensäure



Kreislaufapparatur nach SCHWAB gekoppelt mit
zwei Strömungsmessern zur gleichzeitigen Be-
stimmung des CO_2 Gehaltes der Restgase



- I.- Zersetzungsapparatur
- II.- Kondensationsflasche zur
Abscheidung von HCOOH und H_2O
- III.- Glaswolle
- IV.- Strömungsmesser
- V.- Bremskapillare
- VI.- Waschflaschen zur Abscheidung
von CO_2 (Füllung KOH 50%)
- VII.- Meßanordnung zur Bestimmung
des ausgeströmten Gasvolumens
(im Trog H_2O , Bürette mit cm Skala)
- VIII.- Thermoelement

mit der in Abb. 12 angegebenen Kreislaufapparatur. Diese Apparatur wurde von G. M. SCHWAB und N. THEOPHILIDES (34) eingeführt, und sie erlaubt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei veränderlicher Temperatur laufend zu messen. Das Vorratsgefäß enthält die flüssige Ameisensäure und steht in Verbindung mit dem Verdampfungsrohr, das mit Kapillaren gefüllt ist und in den geheizten Reaktionsraum führt. Das Umlaufgefäß ist in einem Ofen eingespannt, dessen Temperatur nach Wahl eingestellt werden kann und innerhalb der Messgenauigkeit ($0,5^{\circ}\text{C}$) konstant geregelt wird. (16) Dadurch erreichen wir gleichmäßige Verdampfung des Substrats. Wechseln des Katalysators und Reinigen der Umlaufapparatur ist durch den aufklappbaren Ofen ermöglicht. Der unzersetzte Ameisensäuredampf kondensiert im Kühler, während die Reaktionsgase nach Reinigen in einer Waschflasche und einem Glaswollerohr in den Strömungsmesser eintreten.

Temperaturprogramm

Die Temperatur direkt über dem Katalysator wird mit einem Ni/CrNi-Thermoelement gemessen, das gasdicht in die Apparatur eingeführt ist. Der Temperaturbereich der Messungen liegt zwischen 200° und 400°C . Einzelheiten über Eichung der Thermoelemente sowie Regelung des Ofens siehe (16). Etwaige Hysterese-Erscheinungen bei der Temperatureinstellung werden in steigender und fallender Temperaturcharakteristik unterdrückt. Die aus dem Reaktionsraum frei werdenden Gase werden mit einer Bremskapillare gestaut und drücken in dem Riesenscheldschen Strömungsmesser (35) die Messflüssigkeit hoch.

Die Dimensionierung des Apparats ergab laminare Gasströmung, so daß wir die Kapillareichung mit Hilfe des HAGEN-POISEULLESCHEN Gesetzes durchführen konnten. In dessen Form

$$\frac{dV}{dt} = \text{const.} \cdot (P_1 - P_2) = \text{const.} \cdot h$$

bei gleicher Länge, gleichem Radius und gleicher Zähigkeit der Reaktionsgase, ist die Höhe h des konstant eingestellten Staudrucks ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit des HCOOH -Zerfalls.

Die Eichung selbst sowie eine Entscheidung, auf welche Reaktionsart aus den Restgasen geschlossen werden konnte, finden sich in der Diplomarbeit. (16)

Substrat

Die verwendete 99,6 %ige Ameisensäure zerfällt an allen Metallen fast vollständig in Richtung der Dehydrierung (36, 37, 38, 39), während an einer Reihe von Oxyden (z.B. Al_2O_3) Dehydratisierung auftritt. (40) Da der Verdacht nahe lag, durch den Ablauf der miteinander konkurrierenden Reaktionen getäuscht zu werden, wurde das entstehende Reaktionsgas durch KOH-Lösung von CO_2 befreit und, wie in (16) ausgeführt, untersucht. Mit einiger Sicherheit können wir eine überwiegende ($> 75\%$) Dehydrierung an unseren Katalysatoren feststellen. Um Dehydratisierung an den freien Oxydstellen des Katalysators zu unterdrücken, wurde die Oxydoberfläche möglichst vollständig mit Metall bedampft.

Bei monomolekularer Adsorption der Ameisensäuremolekeln und vollständiger Bedeckung der freien Katalysatoroberfläche kann die Langmuir-sche Form der Adsorptionsisotherme

$$\sigma = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

dem Gasadsorptionsvorgang zugrunde gelegt werden, wobei der Langmuir-sche Adsorptionskoeffizient $b \gg 1/p$ ist, damit $\sigma = 1$ ist. Durch Temperatur- und Konzentrationsänderungen wird die Oberflächenbedeckung nicht beeinflusst. Der Wasserstoff wird beim Zerfall (evtl. als Proton) intermediär gebunden. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Abreaktion der adsorbierten Schicht an der Katalysatoroberfläche vermutlich durch Chemisorption der H-Atome der Ameisensäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst wird

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot \sigma = k'$$

Da die Reaktion von nullter Ordnung ist, messen wir die wahre Aktivierungsenergie. (9) Im Strömungsmesser ist der Staudruck dem je Zeiteinheit entstehenden Gasvolumen direkt proportional, so daß sich die Gleichung für den Zusammenhang zwischen dem Staudruck und der Aktivierungsenergie folgendermaßen darstellt:

$$p = p_0 \cdot e^{-q/RT}$$

Zur Messung kommt der Staudruck p und die absolute Temperatur T .

Es ist $e^{-q/RT}$ der Bruchteil der Molekeln, deren Energieinhalt das zur

Reaktion nötige Mindestenergiemaß überschreitet, der also reaktionsfähig ist.

Katalysatoren

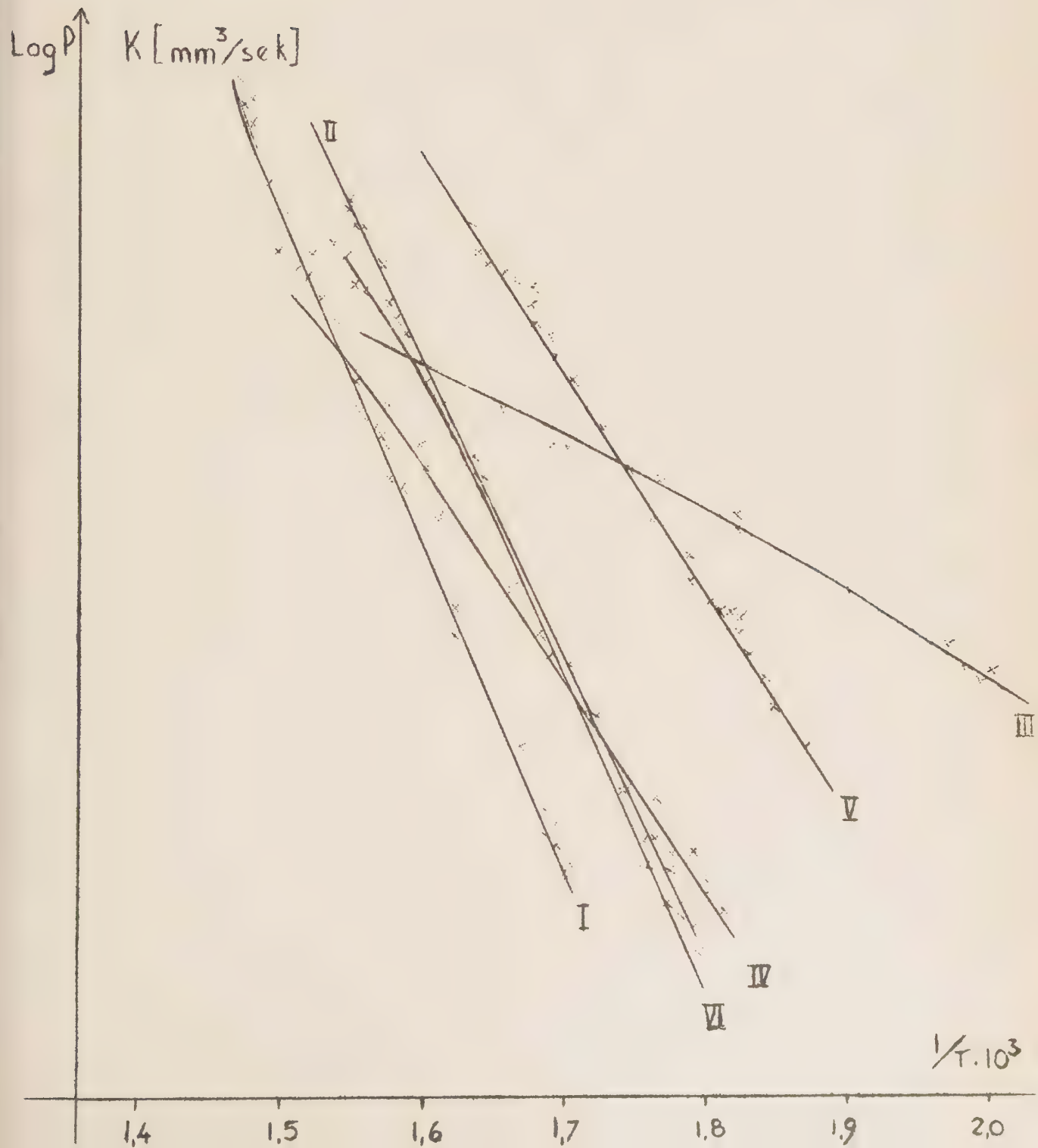
Wir verwendeten als Katalysatorträger die in II/1 angegebenen Al_2O_3 -Präparate mit den dort angegebenen Dotierungen. In Form von Preßkörpern wurden die gesinterten Substanzen im Hochvakuum ($< 10^{-5}$ Torr) mit Metall bedampft. Die Oberflächenuntersuchungen ergaben, daß dabei die katalytisch wirksame Oberfläche um ca. 10 - 15% verringert wurde. Wir schliessen daraus, daß feine Poren und Risse durch den Aufdampfprozeß verstopft werden. Das durch Sublimation aufgewachsenen Metall bedeckte den Oxydkörper nahezu vollständig. Weiterhin ergab die Oberflächen-Modelluntersuchung, daß die Zerfallsreaktion bei erhöhter Temperatur die wirksame Oberfläche zusammensintern ließ. (Verkleinerung $\sim 75\%$)

Die so an Nickel Einzelversuchen erhaltenen Ergebnisse sind nicht systematisch an den anderen Metallen Co und Ag untersucht worden, wir beschränken daher unsere Aussagen über die Oberflächen der Katalysatoren auf die Größenordnung der Veränderungen. Die Abnahme der Oberfläche mit der Dauer der Zerfallsreaktion erklärt auch folgende Beobachtung: An einem Ni-bedampften Ni-Katalysator wurde die zeitliche Änderung der Aktivierungsenergie in konstanten Temperaturintervallen verfolgt. In Abständen von je zwei Stunden wurden diese Temperaturintervalle betrachtet und aus der Zerfallsmenge der Gase wurde jeweils die Aktivierungsenergie berechnet. In den ersten 5 Stunden stieg die Aktivierungsenergie von rund 6 kcal/Mol Anfangswert auf etwa 26,5 kcal/Mol. Sie durchlief zwischendurch bei etwa 28 kcal ein Maximum, um dann während der Versuchsdauer der nächsten 6 Stunden einen konstanten Wert zwischen 25 und 26 kcal/Mol einzuhalten (Literaturwert 18 - 25 kcal/Mol, s. 9).

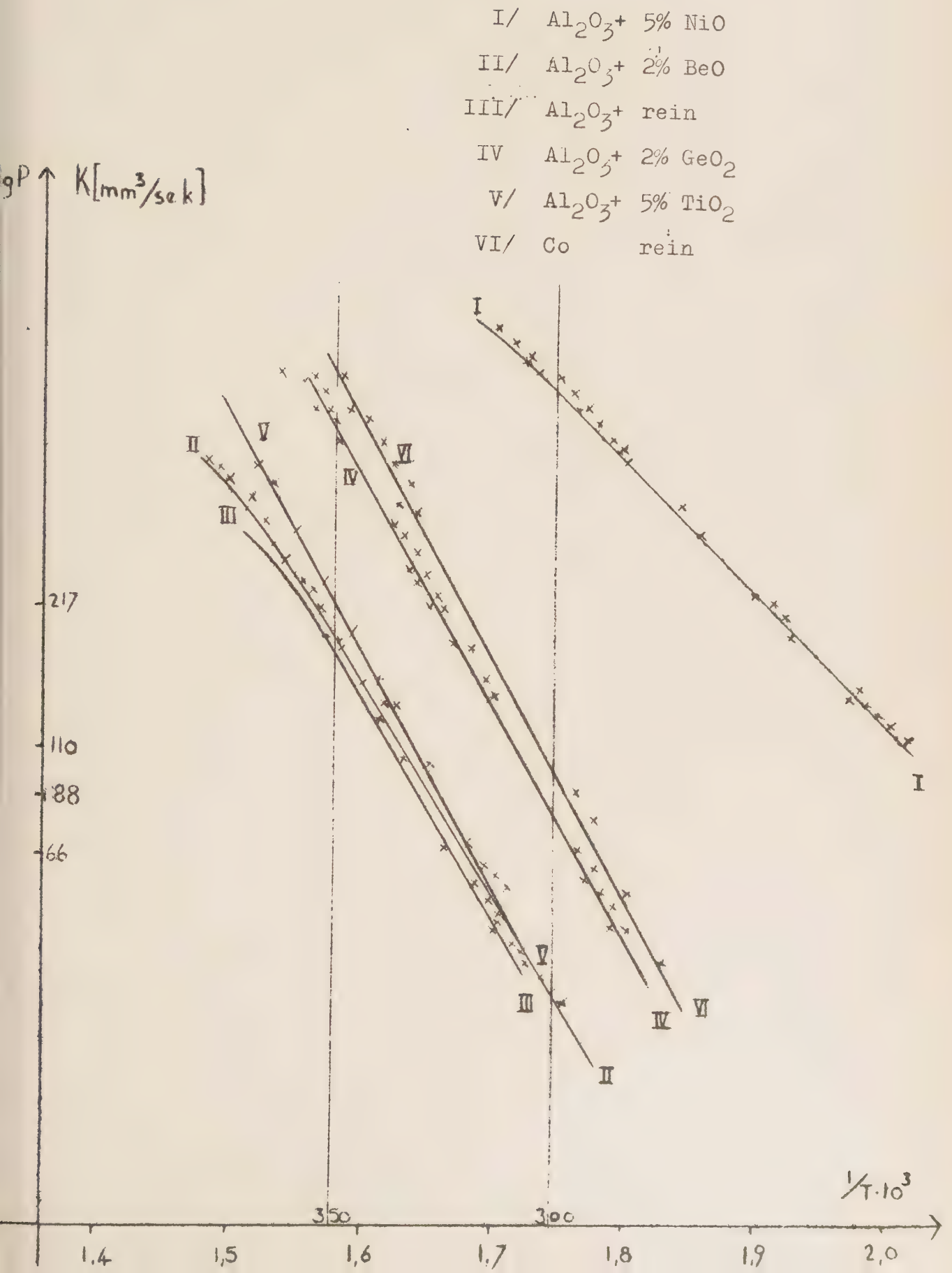
Aus diesem Reaktionsverlauf ergibt sich folgende Arbeitsregel für die Versuche: Der Katalysator wird in den vorgeheizten Reaktionsraum gebracht. Bei dem spontan einsetzenden Zerfall reinigt sich die Apparatur zunächst von Luft und Wasserdampf. Erst nach etwa 6 Stunden kann mit den Messungen begonnen werden, und es zeigten sich dann bei jeder Temperatur des Messbereiches reproduzierbare Zerfallsgeschwindigkeiten.

H C O O H Zerfall an Ni-Filmen auf:

- I/ Ni (rein)
 II/ Al_2O_3 (rein)
 III/ Al_2O_3 + 5% NiO
 IV/ Al_2O_3 + 2% BeO
 V/ Al_2O_3 + 2% GeO
 VI/ Al_2O_3 + 5% TiO_2

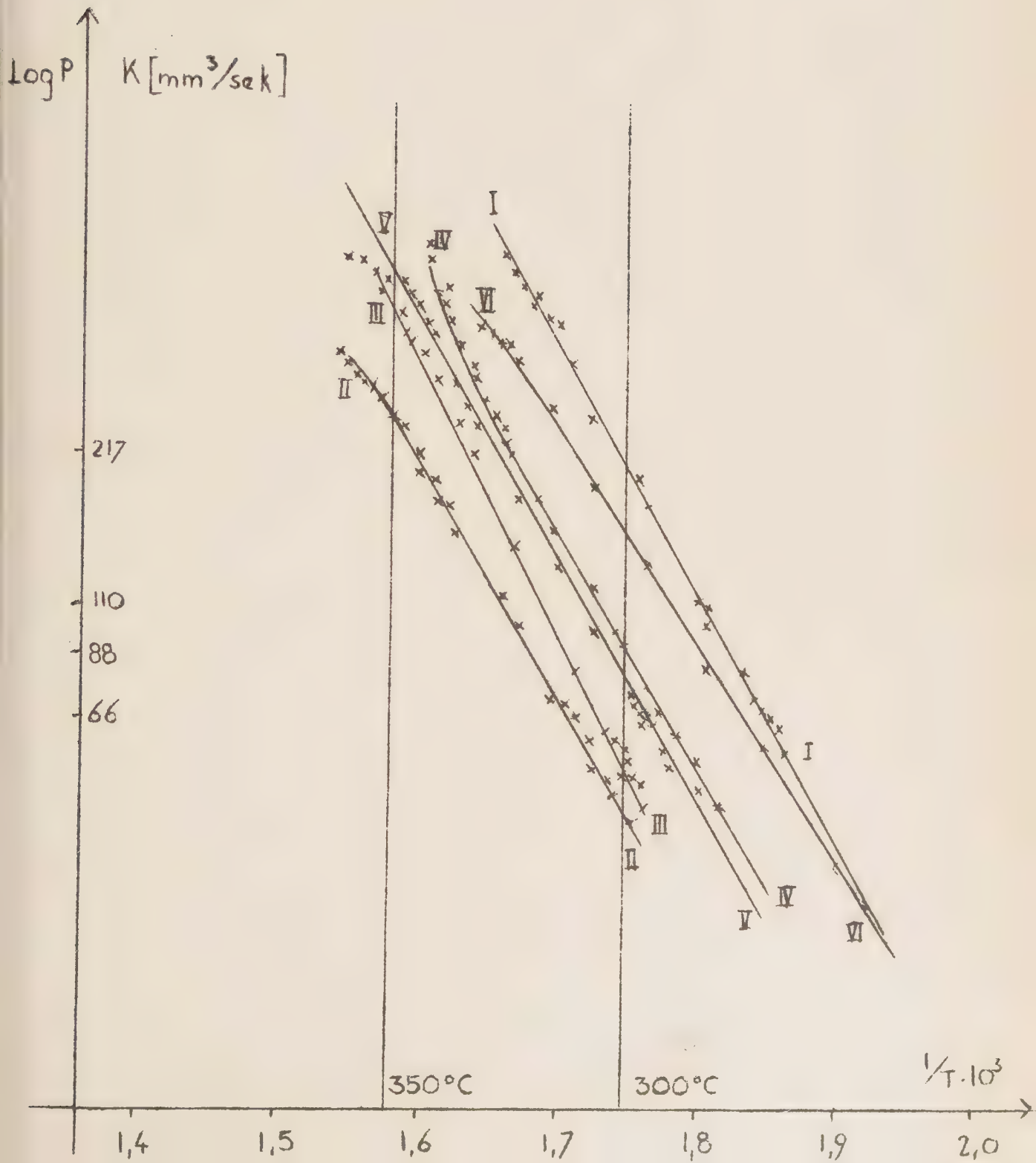


H C O O H Zerfall an Co-Filmen auf:



H C O O H Zerfall an Ag-Filmen auf:

- I/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{NiO}$
- II/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{BeO}$
- III/ Al_2O_3 (rein)
- IV/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{GeO}_2$
- V/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{TiO}_2$
- VI/ Ag (rein)



Deutung: Eine Sättigung der Katalysatoroberfläche mit HCOOH -Molekeln erfolgt erst, wenn die adsorbierten Luft, bzw. H_2O -Molekeln verdrängt sind. Vermutlich werden sich auch extreme geometrische Anordnungen des Metalls ausgleichen. (41) Erst bei konstanter Oberfläche werden vergleichbare Aktivierungsenergien gemessen. Ganz allgemein ausgedrückt werden bei steigender Temperatur immer zu kleine Temperatur-Koeffizienten beobachtet werden.

Glaseffekt

Zum Ausschalten von Glaseinflüssen wurde der Ameisensäure-Zerfall auch in der sauberen Umlaufapparatur ohne Katalysatoren gemessen. Messbarer Zerfall am reinen Glasgefäß zeigte sich erst oberhalb 460°C . Bei 540°C wurde Kohlenstoff abgeschieden. Der Messbereich unserer Untersuchungen bewegt sich deshalb zwischen 250° und 380°C , und wir brauchen auf den Glaseinfluß zur Korrektur unserer Untersuchungen nicht weiter einzugehen.

Messergebnisse, Auswertung

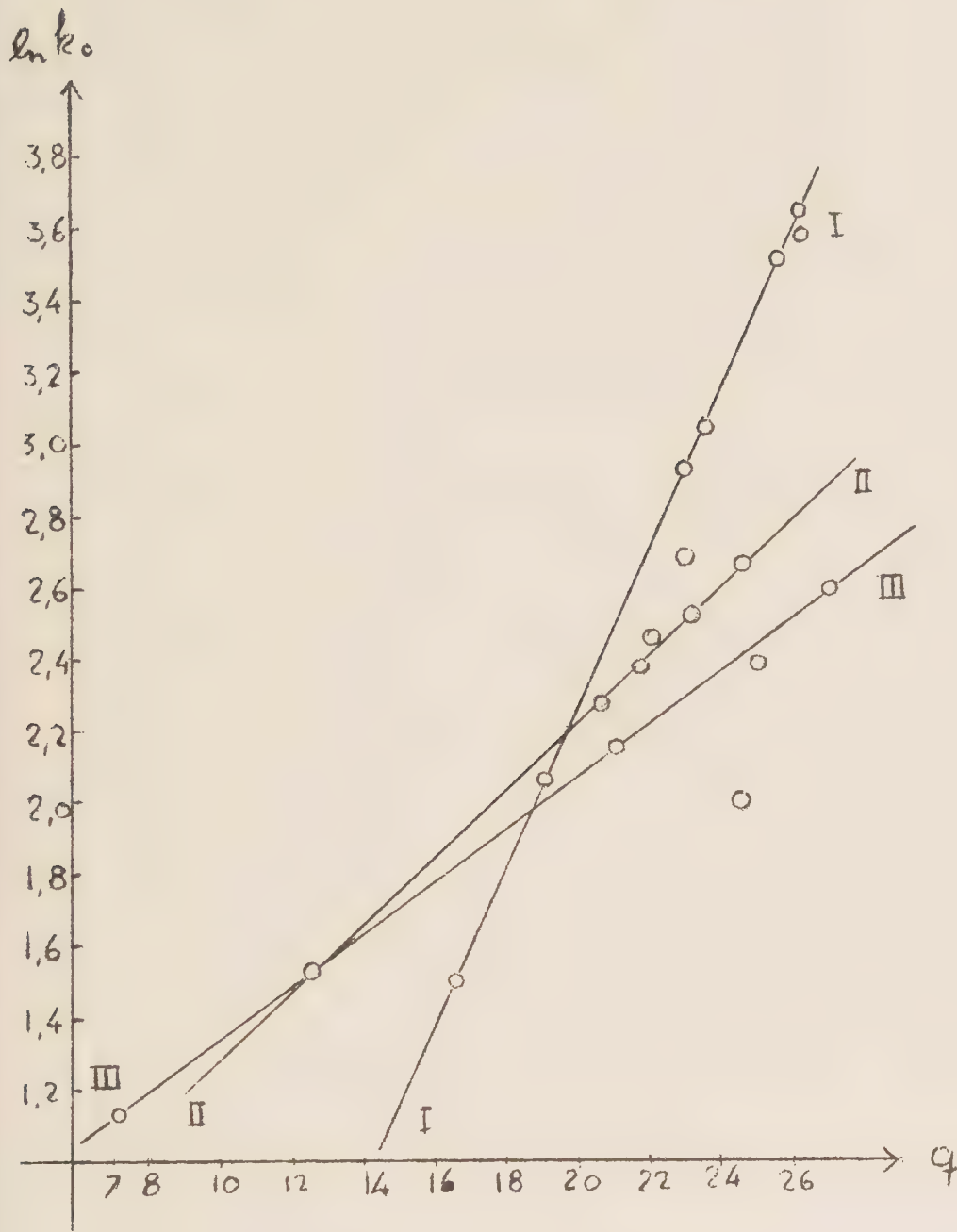
Die Kurven Abb. 13 - 15 geben die Arrhenius Geraden in der Form

$$\log p = B - \frac{q}{4,57 T}$$

wieder. Abb. 14 zeigt Co auf den verschiedenen Halbleiterträgern, Abb. 13 zeigt die Systeme mit Ni und Abb. 15 zeigt die Ag -Systeme. Die reinen Metalle hatten wir des besseren Vergleichs wegen auf die kompakte Metalle gedampft und daran den Ameisensäure-Zerfall gemessen. In Tabelle Nr. 5 stellen wir die an den einzelnen Katalysatoren gemessenen Aktivierungsenergien zusammen, daneben die aus dem Katalysatorgewicht geschätzte $B E T$ - Oberfläche, den Häufigkeitsfaktor B und die günstigsten Zerfallstemperaturen bei vergleichbarer Gasentwicklung. Die Werte der Aktivierungsenergien stammen aus je 2 - 3 voneinander unabhängigen Reaktionsabläufen in zwei parallel laufenden Apparaturen. Die dargestellten Arrhenius-Geraden sind eine repräsentative Auswahl unserer Ergebnisse.

Anschluß an die Literaturwerte der reinen Substanzen geben die Aktivierungsenergien von Ni und Ag . (26,5 und 16,5 kcal/Mol s. 9)

Linear Zusammenhang zwischen $\ln k_0$ und q



I/ für Ag-bedampfte Katalysatoren

II/ für Co-bedampfte Katalysatoren

III/ für Ni-bedampfte Katalysatoren

Eine Betrachtung zum Ablauf sämtlicher Reaktionen lehrt, daß der Häufigkeitsfaktor für jedes Metall linear mit den Aktivierungsenergien der Reaktion zusammenhängt. (Abb. 16)

Einen Überblick zu diesen als Theta-Regel bekannten Zusammenhängen gibt G. M. SCHWAB und H. NOLLER(9) in allgemeinerer Form, als wir es hier tun können; denn bei unseren Versuchen interessiert nicht so sehr die exakte Kinetik des Ameisensäure-Zerfalls an Metallen, sondern vielmehr die Verstärkerwirkung der Oxydträger auf die aufgedampften Metalle als Katalysatoren.

Tabelle 5 .

Katalysator	Oberfläche [m ²] B E T	Aktivierungsenergie [kcal / Mol]	$\frac{1}{n} \frac{k_0}{\text{cm}^2}$	Temperatur- bereich [°C]
Ni (massiv)	-	26,5 ± 1,0	2,8	300-370
Al ₂ O ₃ (rein)	33,0	20,5 ± 0,8	2,2	330-380
Ni auf Al ₂ O ₃ + NiO	54,0	7,0 ± 0,35	1,0	250-350
Al ₂ O ₃ + BeO	33,0	19,0 ± 0,8	2,6	290-330
Al ₂ O ₃ + GeO ₂	66,0	22,9 ± 1,0	2,8	270-360
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	25,0	24,0 ± 0,9	2,7	290-390
Co (massiv)	-	22,0 ± 0,8	2,5	280-340
Al ₂ O ₃ (rein)	43,7	21,5 ± 0,8	2,4	315-390
Co auf Al ₂ O ₃ + NiO	34,7	12,8 ± 0,5	1,4	195-320
Al ₂ O ₃ + BeO	32,2	20,6 ± 0,8	2,3	270-370
Al ₂ O ₃ + GeO ₂	33,2	23,2 ± 0,9	2,5	290-350
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	40,6	24,5 ± 1,0	2,6	310-390
Ag (massiv)	-	16,5 ± 0,7	1,5	250-330
Al ₂ O ₃ (rein)	49,0	25,6 ± 0,9	3,5	300-380
Ag auf Al ₂ O ₃ + NiO	41,5	22,5 ± 0,8	3,0	270-340
Al ₂ O ₃ + BeO	31,8	23,7 ± 0,8	3,0	310-360
Al ₂ O ₃ + GeO ₂	71,5	26,0 ± 0,9	3,7	270-330
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	41,0	26,2 ± 1,0	3,6	290-390

Abb. 17.

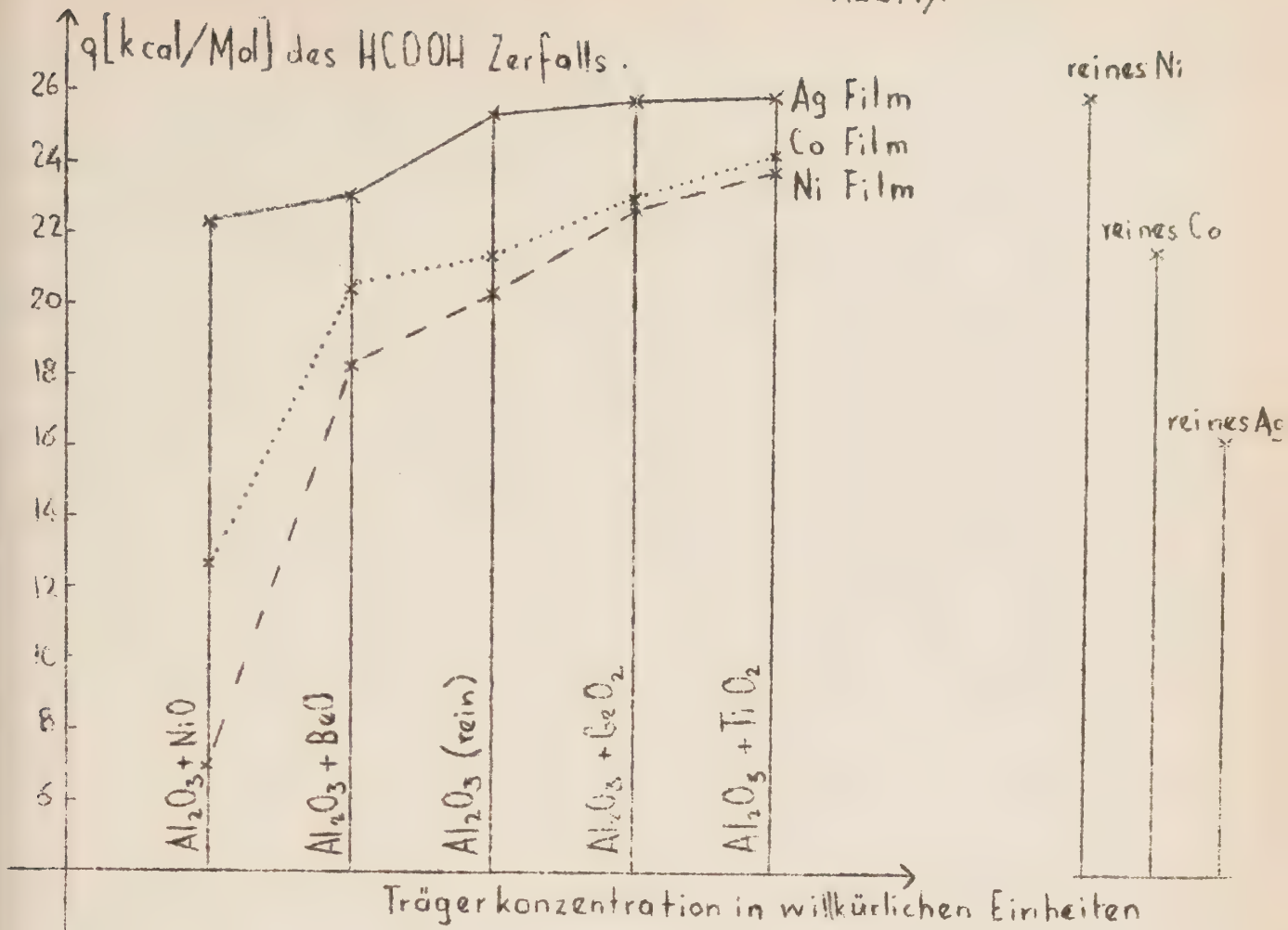
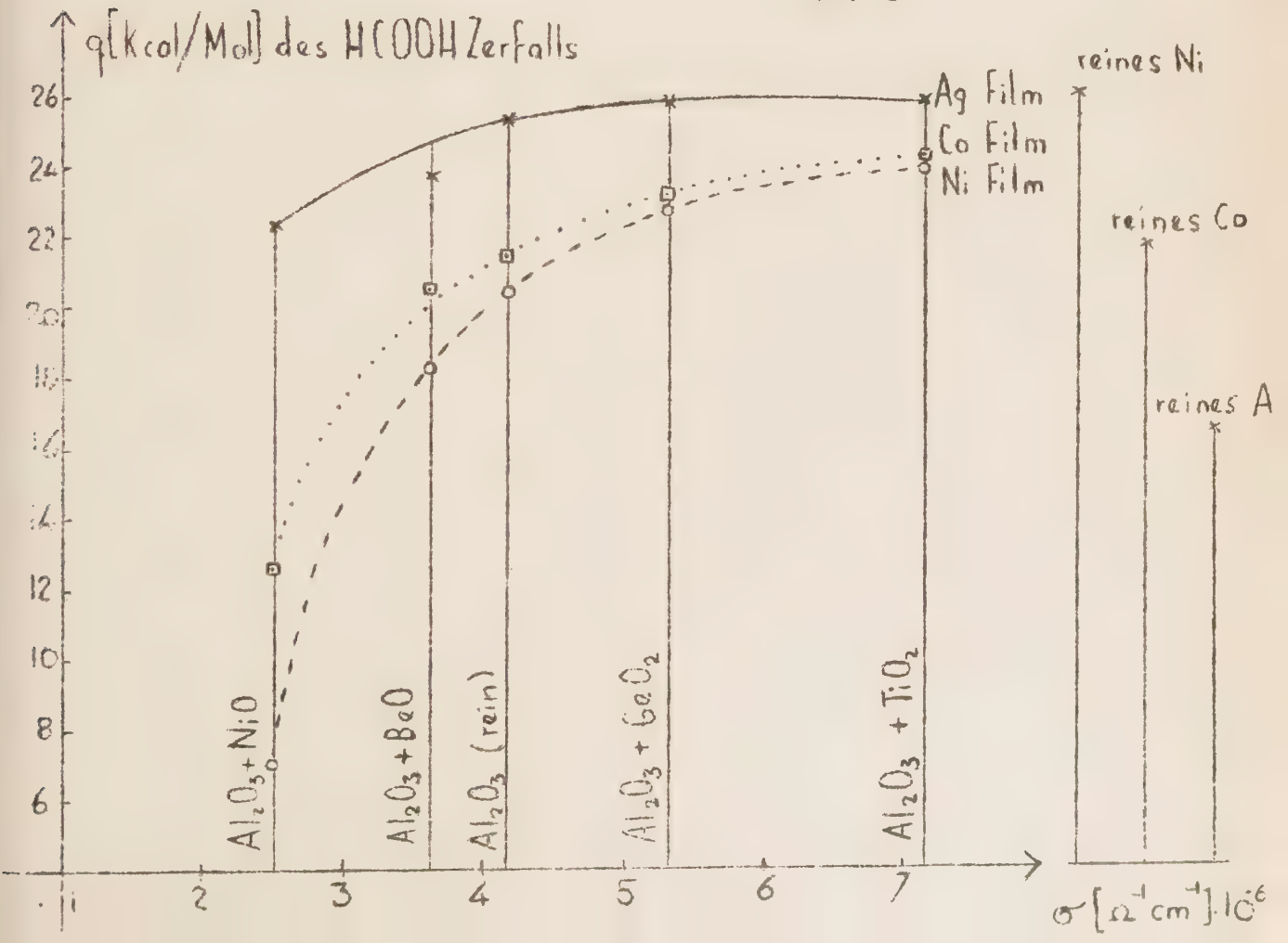


Abb. 18.



Zur Auswertung tragen wir in Abb. 17 die gemessenen Aktivierungsenergien gegen die Fehlordnungsstufe des Halbleiters in willkürlichen Einheiten auf. Daneben zum Vergleich die Aktivierungsenergien der reinen Metalle Co, Ni und Ag als Strichhöhe. Eine Tendenz in dem Sinne, daß q bei Co und Ni durch den Einfluß des Trägers erniedrigt wird, ist deutlich zu sehen. Abb. 18 zeigt noch eindrucksvoller, wie die Aktivierungsenergie q des Zerfalls an den Mischkontakten mit fallender Elektronenkonzentration des Trägerhalbleiters stetig abfällt. Aufgetragen ist die Aktivierungsenergie gegen die Leitfähigkeit des Trägerhalbleiters.

Bei Ag finden wir einen Anstieg von q um 10 kcal/Mol, wenn es auf den am stärksten n-leitenden Träger aufgedampft ist. Mit abnehmen der Leitfähigkeit der Trägersubstanz finden wir auch an Ag auf den Halbleitern eine stetige Abnahme der Beträge von q (Abb. 17 u. 18)

II/5 .- Optische Remissionsmessungen an Ag- und Ni-Schichten auf Halbleitern unterschiedlicher Fehlordnung

Eine Veränderung der Besetzungsdichte der äußeren Bänder in Ni und Ag ließ sich auch auf optischem Wege mit Hilfe von Remissionsmessungen an den Metallfilmen auf den Halbleiterträgern zeigen. An Nickel- und Silber-Filmen vergleichbarer Dicke auf ZnO unterschiedlicher Fehlordnung wurde die Remission mit einer lichtelektrischen Methode gemessen. Dabei gingen wir von folgenden Vorstellungen aus: Bei diffuser Reflexion, auf deren Bedingungen wir experimentell eingegangen sind, ist es möglich, die gleichen Veränderungen des optischen Absorptionskoeffizienten auf Grund anomaler Dispersion in bestimmten Wellenlängenbereichen zu beobachten, wie beim Durchstrahlen einer Probe und entsprechender Absorption. Bei den für uns in Frage kommenden Übergängen handelt es sich um 4d - 5s bei Ag (3,62 eV) und 3d - 4s bei Ni (3,28 eV).

Uns stellt sich nun die Frage, ob die Lage der Kante anomaler Dispersion eines Metallfilms durch einen Halbleiterträger entsprechender Fehlordnung verändert werden könne. Zur Beantwortung gingen wir experimentell folgendermaßen vor:

Die gepulverten, gesinterten ZnO-Proben, die mit 1 und 3 Mol% Li_2O sowie mit 1 und 3 Mol% Al_2O_3 dotiert waren, kamen in gleicher Korngröße ($< 10^{-4} \text{ cm}$) zur Anwendung. Diese Proben, ebenso eine Mischung

von ZnO und MgO, das wir als Standard-Weiss verwendeten, wurden in eine Ringform gepreßt, deren Metallrand beruht war, so daß wir reproduzierbar matte Pulveroberflächen (ca. 5 cm^2) erhielten. Sie wurden im Vakuum mit Ag bzw. Ni bedampft, und nach einigen Versuchen ließ sich die geeignetste Schichtdicke für die günstigsten Höhen der Absorptionskanten erreichen. Zur Aufnahme der Reflexionsunterschiede benutzten wir das Spektralphotometer PMQ IV der Firma C. Zeiss/Oberkochen mit Quarzoptik, dessen Dispersion bei $200 \text{ m}\mu$ ca. $15 \text{ \AA} / \text{mm}$ und bei $400 \text{ m}\mu$ ca. $200 \text{ \AA} / \text{mm}$ betrug. Lichtquelle war eine netzstabilisierte Wolfram-Glühlampe (30 Watt), bei kürzeren Wellenlängen eine Wasserstoffhochdruck-Lampe von in dem verwendeten Spektralbereich nahezu kontinuierlicher Intensität. Für den kurzwelligen Bereich diente als Empfänger ein R C A -Elektronenvervielfacher (Typ P 28) und für den längerwelligen Bereich eine Photozelle. Bandbreite und geometrische Spaltbreite ($\Delta \lambda = s \frac{d \lambda}{d s}$) wurden bei hoher Empfindlichkeit des Geräts so abgestimmt, daß die Bandbreite weniger als $1/5$ des Abstandes benachbarter Messpunkte auf der λ - Skala betrug (Zeiss-Werkeichung).

Bei der Registrierung der diffus reflektierten Strahlung mußte beachtet werden, daß das Lambertsche Cosinus-Gesetz

$$I = k \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta$$

erfüllt blieb. (β = Reflexionswinkel, α = Einfallswinkel, I = Intensität)

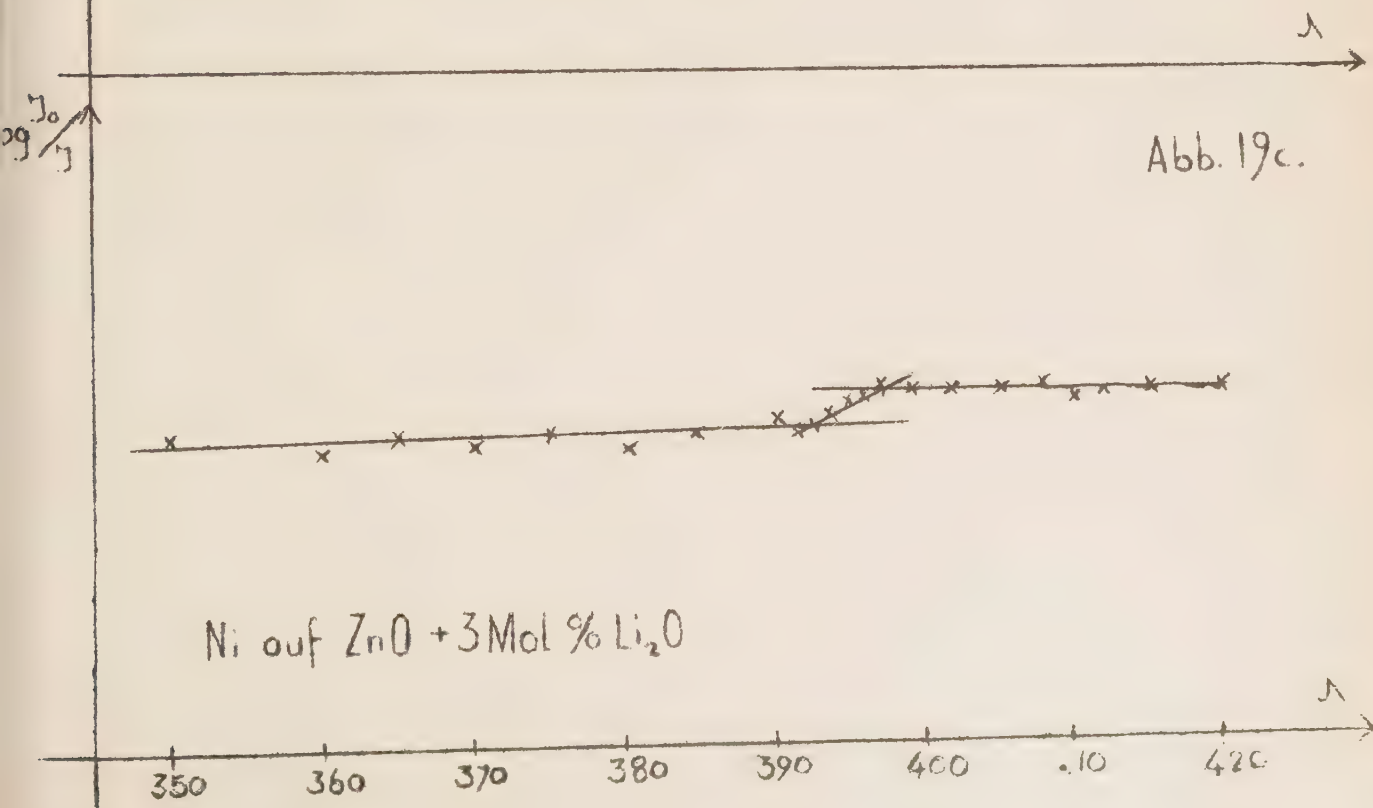
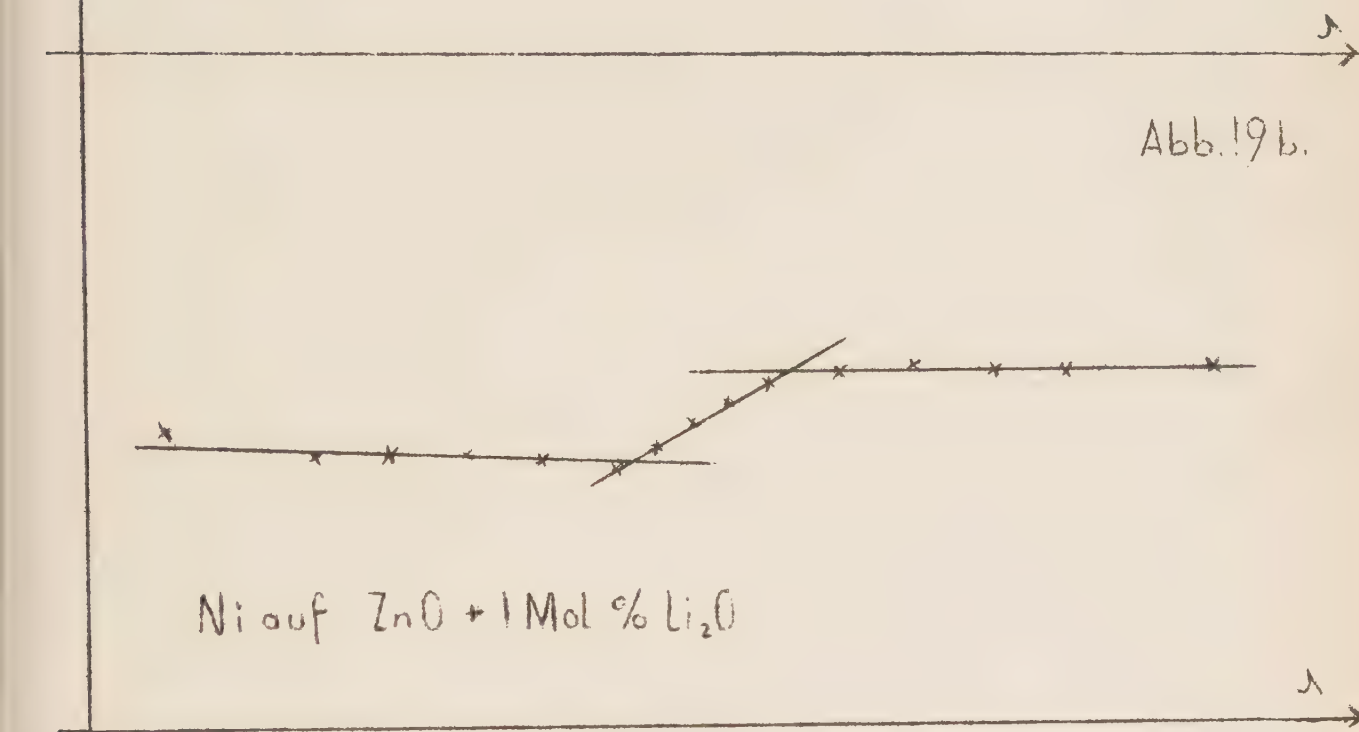
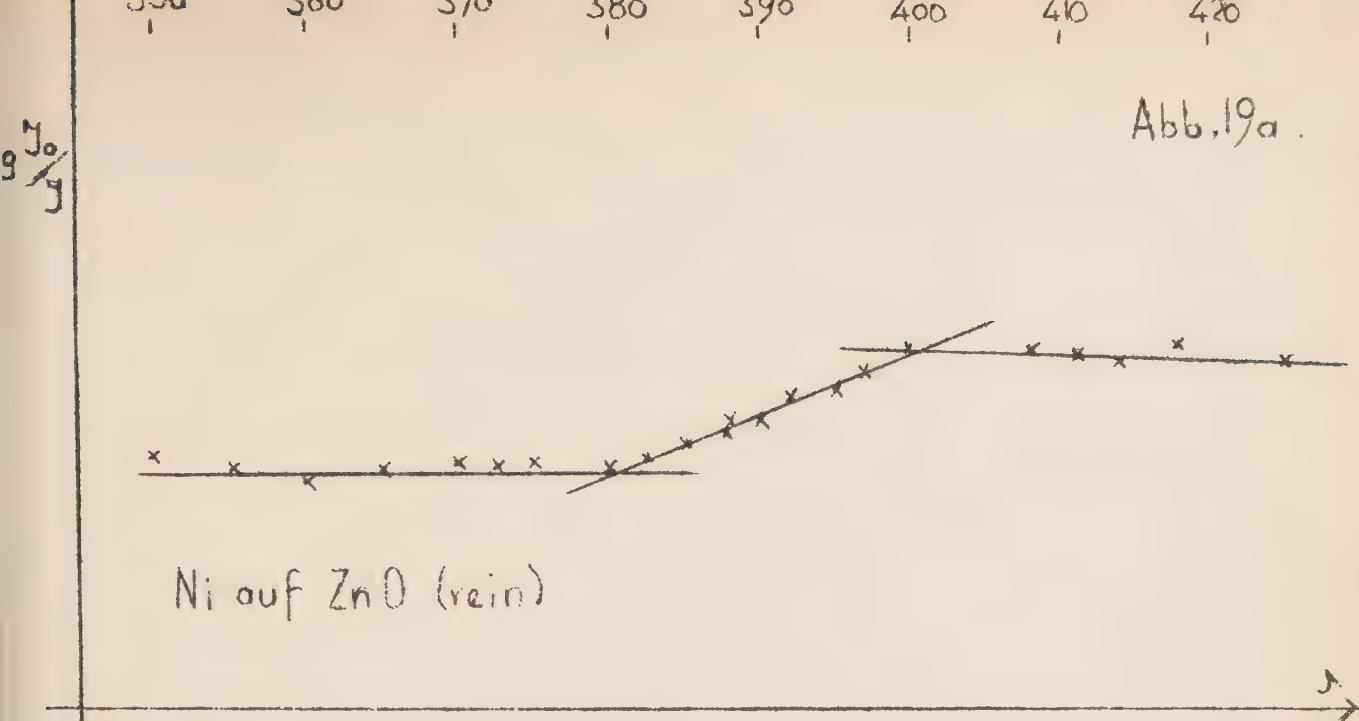
Das heißt, der bei senkrechtem Einfall regulär reflektierte Anteil

$$R_{\text{reg}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 \cdot k^2}{(n+1)^2 + n^2 \cdot k^2}$$

mußte möglichst außerhalb des Strahlengangs liegen. Eine ideal diffus reflektierende Oberfläche gibt es natürlich nicht, jedoch ist die Cosinus Bedingung bei der Messung an porösen Pulvern erfüllt, sofern die Korngröße unter $0,002 \text{ mm}$ sinkt und sofern $\alpha + \beta < 45^\circ$ ist. Gemessen wurde nun das Verhältnis I/I_0 . I_0 ist dabei die Intensität der von dem Standard-Weiss reflektierten Strahlung, die mit der Empfindlichkeitsregelung auf einen konstanten Wert für verschiedene λ eingestellt werden konnte. I ist die Intensität der diffus von der Metallschicht reflektierten Strahlung. Das Verhältnis $\log I_0 / I$

ist proportional einem Streukoeffizienten s und dem Lambertschen Absorptionskoeffizienten k .

Nach Arbeiten von KORTUM (42) gilt das Lambertsche Gesetz dann, wenn der reguläre Reflexionsanteil durch Mischen oder Bestäuben mit MgO unterdrückt werden kann. Auf unseren porösen Halbleiterträgern war von vornherein keine spiegelnde Fläche des Metalls möglich. Zur Messung wurde der Lichtstrahl des Glühlichts bzw. der H_2 -Lampe unter 30° auf die Probe gerichtet. Der diffuse Anteil des reflektierten in Einfallslotrichtung gehenden Strahls wurde auf einen Spalt abgebildet, und nach spektraler Zerlegung in einem Prisma wurde der nun monochromatische Strahl auf die Kathode eines Multipliers abgebildet. Auf der optischen Bank war ein Probenwechsler angeschraubt, in dem die frisch bedampfte Halbleiterprobe gegen das gleiche Normal-Weiss gemessen wurde, so daß die Messergebnisse leicht miteinander verglichen werden können. Eine Schema-Abbildung des Strahlengangs der Versuchsanordnung, sowie weitere apparative Einzelheiten erübrigen sich an dieser Stelle, da wir durch die Typenbezeichnung des Geräts und der zugehörigen Eichkurve die Messmethode genügend verdeutlicht haben. Nach Auswahl des Spektralbereichs, in dem die Hauptabsorptionskante des besagten Übergangs lag, wurde Ag im Bereich $270-420 \text{ m}\mu$ und Ni im Bereich $350-420 \text{ m}\mu$ vermessen. Die Kurven Nr. 19 a-f und Nr. 20 a-f geben für Ni auf den angegebenen Halbleitern und für Ag auf den gleichen Stoffen die Kanten anomaler Dispersion an. Bei der Wellenlänge der Ionisierungsgrenze steigt der Absorptionskoeffizient steil an. Reines Ni und reines Ag wurden zum Vergleich auf Papier gedampft und gemessen. Abgesehen von der verschiedenen Höhe der Kanten, die einigermaßen willkürlich sein wird, ergibt sich eine bemerkenswerte Verschiebung des Einsatzpunktes der Ionisierungsgrenze. In der üblichen Weise (s. 43, 44) deuteten wir den Schnittpunkt der Verlängerung des normalen Teils der Geraden mit dem aufsteigenden Teil als Grenzenergie des Elektronenübergangs und trugen diese Grenzenergie in Abb. 21 für Ni und in Abb. 22 für Ag in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration der Halbleiter in willkürlichen Einheiten auf. Vergleichbar mit unseren Messungen der katalytischen Aktivierungsenergie zeigt sich auch hier eine stetige Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration des Halbleiterträgers in dem Sinne, daß bei Ni die Energie gesenkt wird, wenn die Konzentration



350 360 370 380 390 400 410 420

Ni auf ZnO + 3 Mol % Al₂O₃

g/g

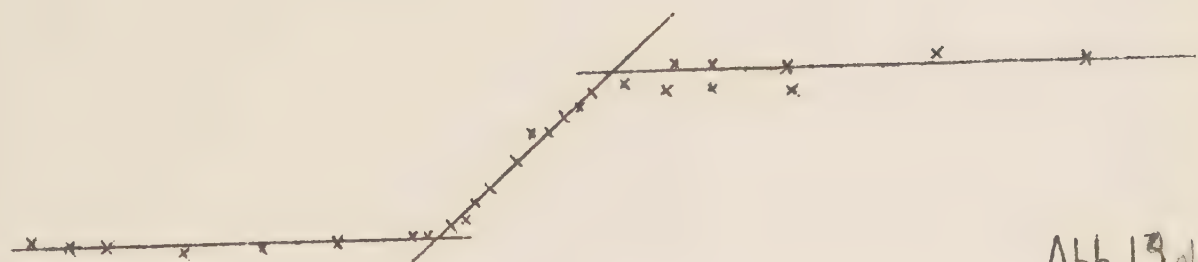


Abb. 13d

Ni auf ZnO + 1 Mol % Al₂O₃



Abb. 14e

Ni auf Papier

g/g

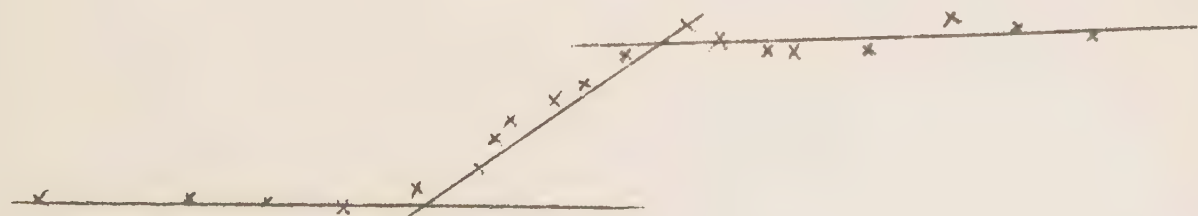
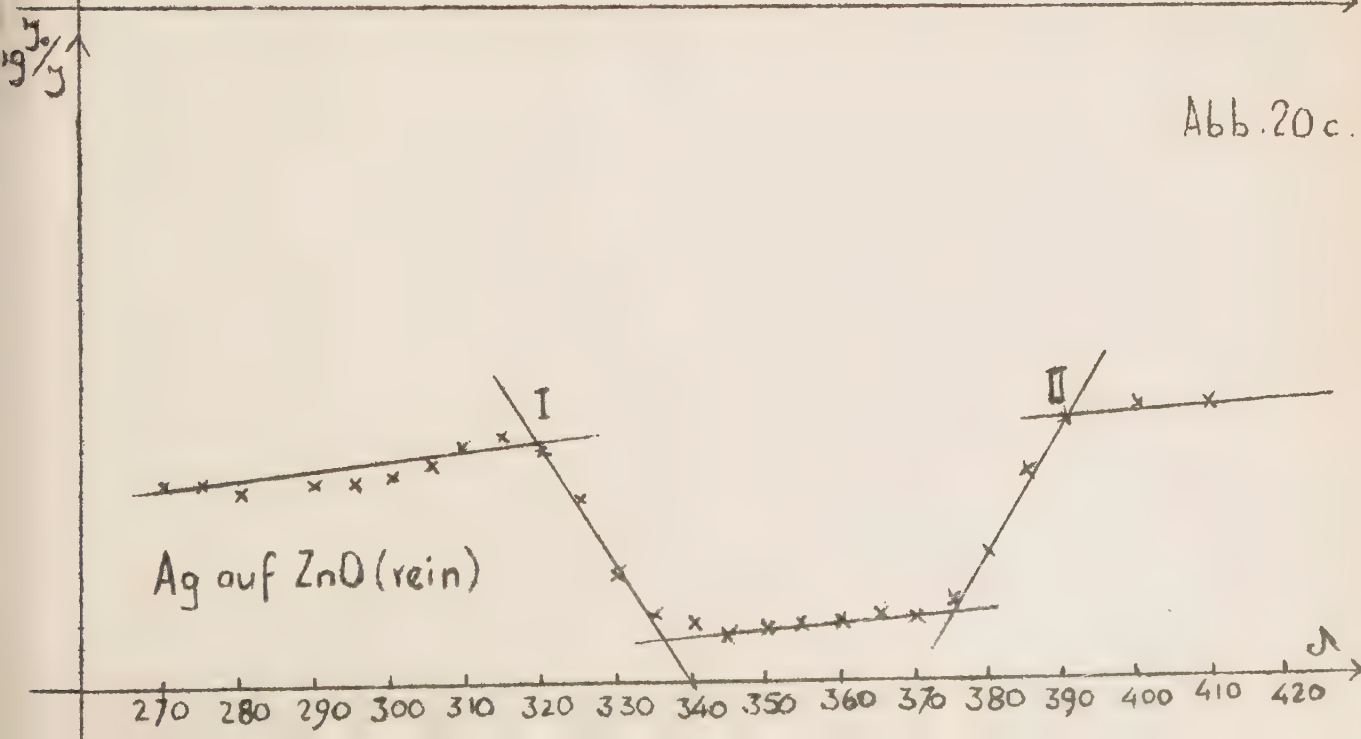
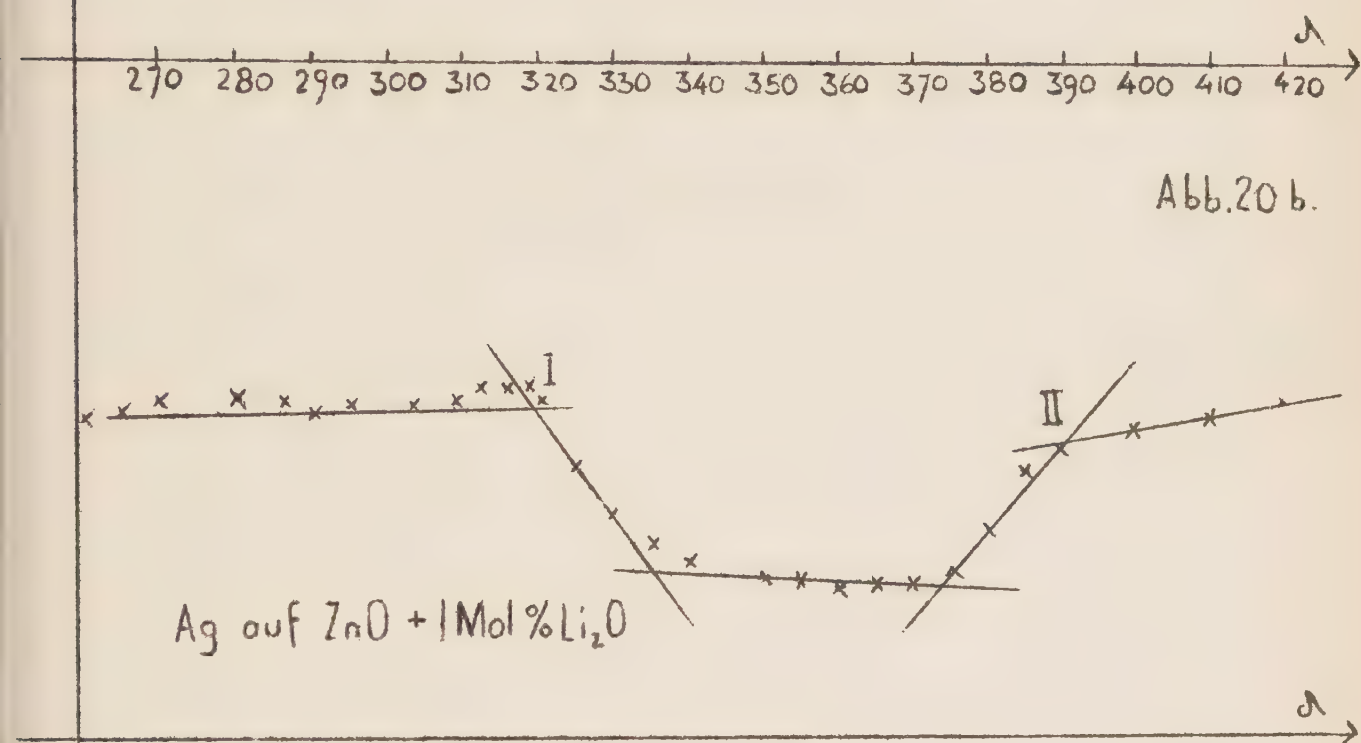
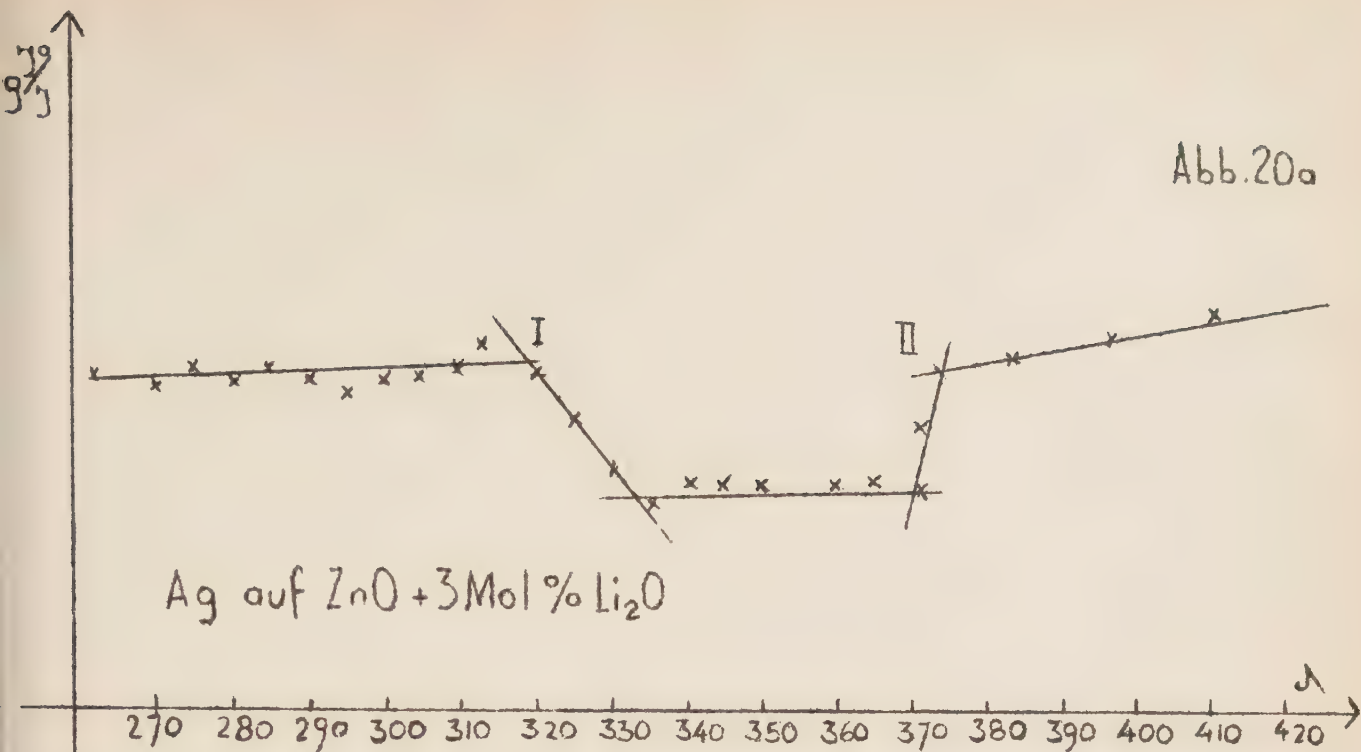


Abb. 15f



260 280 300 320 340 360 380 400 420

Ag auf $\text{ZnO} + 3 \text{ Mol } \% \text{Al}_2\text{O}_3$

3 3/4

↑



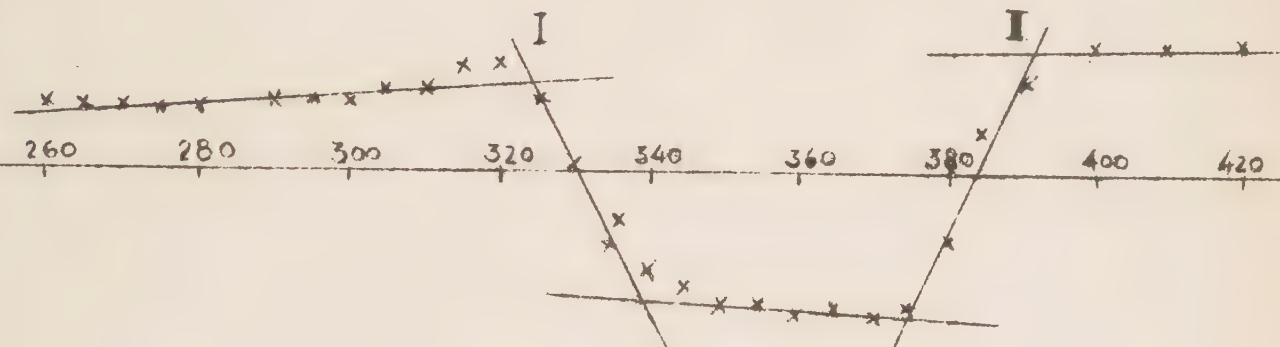
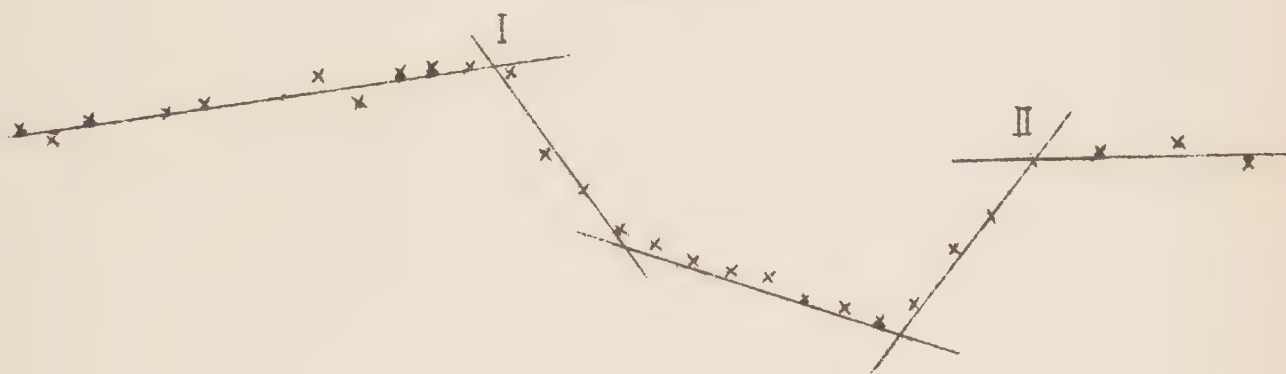
Abb. 20 d.

260 280 300 320 340 360 380 400 420

→ Δ

Ag auf $\text{ZnO} + 1 \text{ Mol } \% \text{Al}_2\text{O}_3$

Abb. 20 e



Ag auf Papier

Abb. 20 f.

→ Δ

260 280 300 320 340 360 380 400 420

Abb. 21.

Ionisierungsgrenze als Funktion der Trägerkonzentration:
von Ni Schichten.

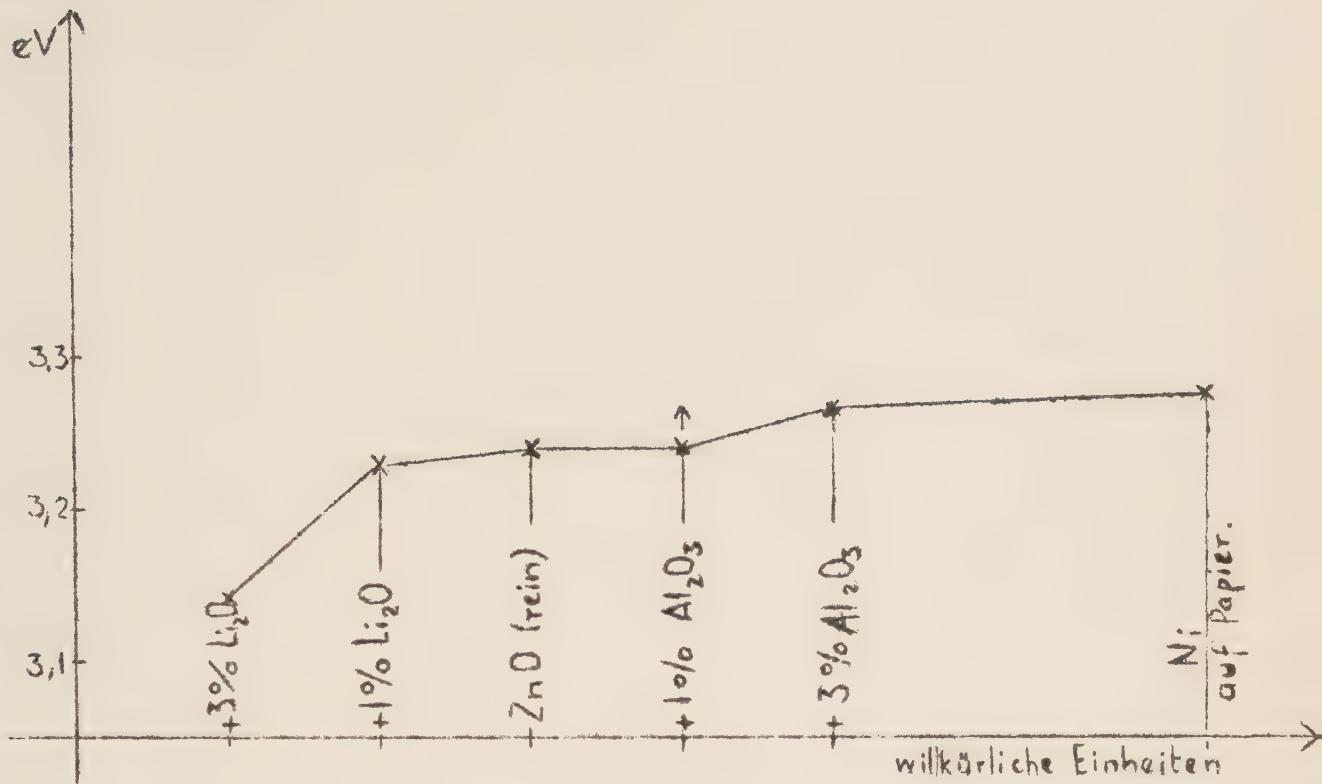


Abb. 22

von Ag Schichten.



des Trägers abnimmt, während sie bei Ag mit steigender Elektronen-
konzentration zunimmt. Tabelle 6 gibt für die verschiedenen Systeme
die Zahlenwerte der Ionisierungsgrenze F , umgerechnet in eV, und da-
neben die zugehörigen $\log I_0/I$ Werte wieder. Bei Ag treten zwei Kan-
ten auf, die wir den Übergängen $4d - E_{\text{fermi}}$ und $5s - E_{\text{fermi}}$ für
 F_I und F_{II} zuordnen. Die doppelte Notierung in Tabelle 6 und in
Abb. 22 trägt beiden Unstetigkeitsstellen der Reflexionsintensität
des Ag-Films Rechnung. Bei maximaler Kantenhöhe ist der Unterschied
in der Extinktion aufzufassen als Mass für die Wahrscheinlichkeit
eines Übergangs von einem Energiezustand in einem anderen. Die Mes-
sungen sind auffällig gut reproduzierbar, so daß wir die Werte aus
Mittelwerten von je zwei unabhängigen Messungen an derselben Probe
bildeten. Eine leichte Abweichung des typischen Gangs der Kurve
Abb. 21 und Abb 22 zeigt sich bei den Dotierungen 1 Mol% Al_2O_3 in
 ZnO , die jedoch nach Massgabe der Leitfähigkeitsuntersuchung keine
Anomalie zeigten

Tabelle 6

System		F [eV] untere Grenze der Kante		$\log I_0/I$ [cm]		Breite der Kante $\Delta\lambda_{\text{in}}$ [eV]	
Ni auf	Papier	3,28		2,2		0,12	
	$\text{ZnO}+3\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3,27		2,1		0,10	
	$\text{ZnO}+1\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3,25		1,3		0,16	
	ZnO (rein)	3,24		1,4		0,16	
	$\text{ZnO}+1\% \text{Li}_2\text{O}$	3,23		1,2		0,08	
	$\text{ZnO}+3\% \text{Li}_2\text{O}$	3,14		0,5		0,04	
Ag auf		I	II	I	II	I	II
	Papier	3,62	3,31	2,8	3,6	0,17	0,14
	$\text{ZnO}+3\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3,66	3,31	2,2	1,5	0,24	0,13
	$\text{ZnO}+1\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3,68	3,32	2,2	2,4	0,21	0,16
	ZnO (rein)	3,66	3,30	2,5	2,6	0,18	0,12
	$\text{ZnO}+1\% \text{Li}_2\text{O}$	3,69	3,31	2,0	1,9	0,17	0,13
	$\text{ZnO}+ 3\% \text{Li}_2\text{O}$	3,69	3,34	1,7	1,6	0,16	0,14

Die Spalten I und II geben die in Abb. 20 a-f bezeichneten unteren Kanten der anomalen Dispersion, den Ordinatenabstand und die Breite der jeweiligen Unstetigkeitsstelle der mit I bzw. II bezeichneten Kurvenäste an.

III .- Fehlerbetrachtungen.

Ein Wert, den wir nur in richtiger Größenordnung angeben können, ist N , die Elektronenkonzentration, die wir aus den Hallkonstanten berechneten. Immerhin zeigen sich erwartungsgemäß größere N -Werte für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ als für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, den beiden extrem dotierten Halbleitern, in gleicher Größenordnung. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diese Verhältnisse sehr gut, so daß wir den Leitungsscharakter unserer Halbleiter-Proben in richtige Beziehung zueinander setzen können. Die Oberflächenmessungen werden absolut gesehen ein Fehlerintervall von 30 - 40% einschliessen. Untereinander vergleichbar sind unsere Messungen jedoch mit kleinerem Fehler ($< 10\%$). Schichtdicken-Abschätzungen aus den magnetischen Messungen sind naturgemäß problematisch, da sich aus der Sättigungsmagnetisierung die Domänengröße bestimmt, die jedoch nicht unbedingt 3-dimensionale Ausdehnung haben muß. Gerade bei den Aufdampfschichten werden starke Anisotropie-Energien in den Ni-Kristalliten auftreten, die die Schichten noch lange nach dem Aufdampfprozeß ordnen. (41) Die Kritik der magnetischen Momente war bereits erfolgt. Experimentell erweiterte Näherungen würden sicher höhere Werte für μ am absoluten Nullpunkt ergeben, so daß der Grundzustand des 3-d Bandes noch eingehender untersucht werden könnte.

Fehler der katalytischen Untersuchungen: Eine katalytische Wirksamkeit des Glasgefäßes braucht im Rahmen unserer Messungen als Null-Effekt nicht berücksichtigt zu werden. Einige Fehler sind durch die Ungenauigkeit der Temperaturmessung sowie durch die Schwankung der Wassersäule im Strömungsmesser bedingt. Aus der Thermoelement-Eichung ergeben sich Ablesefehler von $\pm 0,6^\circ\text{C}$, während die Ablesefehler des Millivoltmeters weitere $\pm 0,5^\circ\text{C}$ bedeuten. Die im Blasenrhythmus schwankende Höhe der Wassersäule des Strömungsmessers ergibt einen Messfehler von $\pm 1 \text{ mm}$.

Der größtmögliche relative Fehler dq/q der Messung ist demnach zwischen zwei Messpunkten:

$$\frac{q}{4,57} = \frac{\log h_2 - \log h_1}{1/T_1 - 1/T_2} \cdot (h = \text{Steighöhe})$$

Eingesetzt werden die Mittelwerte zweier Messpunkte, die bei steigen-

der bzw. fallender Temperatur ermittelt wurden. Die Punkte sollen auf der Arrhenius-Geraden liegen. Differentiation nach den unabhängigen Variablen ergibt:

$$\frac{dq}{4,57} = \frac{(1/h_2) \cdot \log e}{1/T_1 - 1/T_2} dh_2 - \frac{1/h_1 \cdot \log e}{1/T_1 - 1/T_2} dh_1 - \frac{\log h_2 - \log h_1}{T_1^2 (1/T_1 - 1/T_2)^2} dT_1 - \frac{\log h_2 - \log h_1}{T_2^2 (1/T_1 - 1/T_2)^2} dT_2$$

der relative Fehler dq/q ist kleiner als

$$\frac{\log 2}{\log (h_2/h_1)} \cdot \left(\frac{dh_1}{h_1} + \frac{dh_2}{h_2} \right) + \frac{1}{(1/T_1 - 1/T_2)} \cdot \left(\frac{dT_1}{T_1^2} + \frac{dT_2}{T_2^2} \right)$$

Einsetzen von Werten der Arrhenius Geraden in diesen Ausdruck ergibt den relativen maximalen Fehler in %.

Zum Beispiel: Messung am reinen Nickel, das auf Nickel aufgedampft war.

$$\text{Aus } dh_1 = dh_2 = 0,2 \text{ cm, } h_2 = 40,5 \text{ cm, } 1/T_2 = 1,56 \cdot 10^3, \\ \text{und } h_1 = 5,9 \text{ cm, } 1/T_1 = 1,72 \cdot 10^3$$

folgt für dq/q maximal $0,0175 + 0,0025 + 0,018 + 0,063 = 0,0848$.

Der Fehler der Messung von q beträgt im Höchstfalle also 8,5%.

Die aus der Geraden erhaltenen Angaben von q sind weitaus besser, so daß sich ein mittlerer Fehler von 3% ergibt. (s.16)

Für jeden Wert q ist der relative Fehler in Tabelle 5 angegeben.

Wir sehen daraus, wie einige Werte für q an der Grenze liegen, sich im Fehlerintervall zu überdecken. Jedoch waren die Messungen genügend reproduzierbar, um mit voller Berechtigung den angegebenen Abstand der q -Werte anzunehmen.

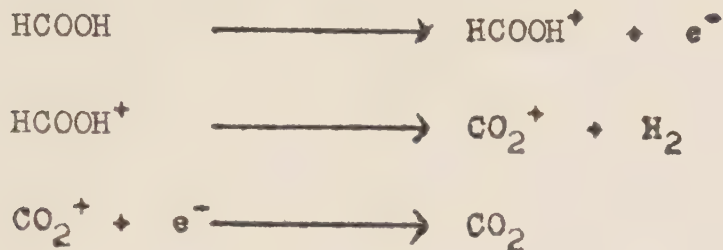
Bei den Remissionsmessungen geben sich bei ungünstigster Fehlerabschätzung kaum Unterschiede des Einsatzpunktes der anomalen Dispersion. Hat man also das Auswertverfahren festgelegt, so sind die relativen Abstände der F -Werte zu dem auf Papier aufgedampften Metall auf den verschiedenen dotierten Halbleiterträgern konstant.

Allgemeine Diskussion

Die einfachste Erklärung ist für die Veränderung des Sättigungsmomentes an den Ni-Filmen auf den Halbleiterträgern zu geben. Schematisch zeichnen wir den Bänderzustand des kompakten Nickels am absoluten Nullpunkt und seine Veränderung durch den Halbleitereinfluß (gestrichelt, Abb. 23a). Das wirksame magnetische Moment von $0,54 \mu_B/\text{Atom}$ rührt vom Überschuß der Besetzung des $3-d \uparrow$ Bandes über das $3-d \downarrow$ Band her. Bei dieser Modellvorstellung sind also weniger als 10 Elektronen der abgeschlossenen Schale auf $3 d$ Niveau bei willkürlicher Spinrichtung, während die entsprechenden $0,54$ Elektronen spinkompensiert im $4 s$ -Niveau bleiben. Oberhalb der Curie Temperatur verteilen sich die Löcher gleichmäßig auf beide $3-d \uparrow \downarrow$ Untergruppen, die Austausch-Wechselwirkung wird von thermischen Nivellierungen überlagert, und das ferromagnetische Sättigungsmoment verschwindet. Arbeiten an Cu/Ni-Legierungen zeigen, wie die Sättigungsmagnetisierung bei wachsender Cu-Konzentration im Ni abnimmt (51) . Sie werden so gedeutet, daß Cu $4 s$ -Elektronen die $3 d$ -Löcher im Ni auffüllen. Unsere Messungen der Sättigungsmagnetisierung des Ni zeigen, wie μ von $0,6$ bis $0,46$ abnimmt mit steigender Elektronenkonzentration des Halbleiters, und wir schliessen daraus gleichfalls auf stärkere Besetzungsdichte der Ni $3 d$ -Elektronen, injiziert durch den stärker n -leitenden Halbleiter; denn μ gibt ja das Mass für die Anzahl ungepaarter Elektronen. Umgekehrt wäre das so auszudrücken: Die Anzahl der $3-d \downarrow$ Löcher wird größer, je mehr Elektronen in den Halbleiter hinein verweht werden können. Alle drei gemessenen μ Werte liegen etwas tief; denn unsere Schichtdicken liegen an der Grenze der ferromagnetischen Domänenmindestgröße. Die Messungen sind am besten als Relativmessungen unter sich zu vergleichen.

Sehr deutlich zeigen sich diese Unterschiede der elektronischen Besetzungsdichten beim Einfluß auf den HCOOH -Zerfall an Ni und Co. Ebenso ist Ag beeinflussbar, allerdings in entgegengesetzter Richtung. Wir beschränken uns auf den Reaktionsmechanismus der HCOOH -Zerfallsreaktion und betrachten die Konzentration ungepaarter Elektronen auf $3 d$ -Niveau in Co und Ni sowie die $5 s$ -Konzentration im Ag als maßgeblich für den Verlauf der Reaktion. (3)

Wir legen den von DOWDEN und REYNOLDS vorgeschlagenen Mechanismus (45) zu Grunde, der die Möglichkeit einer intermediären Elektronenabgabe einschließt. (46, 47, 48,)



Damit wird ausgedrückt, daß während der Reaktion Elektronen übertreten und am Metall anteilig werden. Auf die widersprechenden Oberflächenbindungen, die von R. SUHRMANN (49) sowie von BROEDER, SCHUIT, SACHTLER und van REYEN im Widerspruch dazu konzipiert werden (50) gehen wir nicht ein. Wir deuten unsere Zerfallsmessungen in der Weise, daß an Ni und Co niedrigere Aktivierungsenergien auftreten, wenn die Elektronenabgabe der Gasadsorptionsschicht beim Zerfall dadurch erleichtert wird, daß die gemeinsame Fermikante Metall/Halbleiter durch Einfluß vermindelter Elektronenkonzentration tiefer liegt als im Normalfalle bei kompaktem Metall. Durch den Trägereinfluß wird bei Ag offenbar die Fermikante, die hoch im 5 s-Band liegt, gehoben, ebenso wird der Zerfall durch höhere Besetzungsdichte verlangsamt und die Aktivierungsenergie erhöht, wenn die gemeinsame Fermikante Metall/Halbleiter höher liegt als für kompaktes Silber.

Die Methode der heterogenen Katalyse ist also empfindlich genug, um feine Abstufungen dieser Lage bei variiertem n-Leitung erkennen zu lassen, wobei man natürlich verfälschende Nebeneinflüsse bei allen Systemen als konstant ansehen muß.

In der Deutung der Unterschiede der Ionisierungsgrenze werden wir folgenden Mechanismus zugrunde legen: Die sprunghafte Änderung des Adsorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge ist im Ag den Übergängen 4 d- E_{fermi} bzw. 5 s- E_{fermi} zuzuordnen, während bei Ni der Übergang in den überdeckten Bereichen 3 d-/ 4 s- nach E_{fermi} nicht ganz so deutlich ist, aber trotzdem stattzufinden scheint. Vorausgesetzt ist dabei natürlich konstante Besetzungsdich-

te der aufgedampften Schichten und eine vergleichbare Bandaufspaltung entsprechend dem Kern-Abstand nächster Nachbar-Atome.

In einfachster Erklärung betrachten wir nach MOTT und JONES die Ionisierungsenergie in höchsten optischen Niveaus als Höhe der Fermioberfläche über der unteren Kante der d-Niveaus sowie der unteren Kante des 5-s Niveaus bei Ag. FRIEDEL (52) schlug vor, diese Deutung zu ergänzen in Form einer Korrektur um die Coulomb-Energie der Löcher, die durch Photonenabsorption erzeugt waren. Wir finden bei dieser Erklärung experimentell, daß im Austausch Halbleiter/Ni-Metall mit zunehmender Elektronenverarmung des Trägers die Fermioberfläche von 3,28 auf 3,14 eV, das sind 3,2 kcal/Mol, gesenkt wird. Die Änderung der Aktivierungsenergie geht analog dazu beim HCOOH-Zerfall von 26,5 auf 7 kcal/Mol im Maximum herab, und zwar in Abstufungen je nach Elektronenkonzentration des Halbleiters. Die Rechnung von G. C. FLETCHER (53) ergibt im Metall Ni bei voller Bandaufspaltung den Abstand der Fermikante zu 2,7 eV von der unteren 3 d-Bandkante. Bei unseren dünnen Ag-Schichten deuten wir die beiden Kanten anomaler Dispersion in den Abb. 20 ff.

I./ als den Abstand der oberen Grenze 4-d nach dem Fermi Niveau und II./ als den unteren Kantenabstand 5-s zum Fermi Niveau.

Die Abstände werden zu 3,5 und 3,62 eV gemessen, und sie werden beide um ca. 0,5 eV größer mit zunehmender Elektronenverarmung des Trägerhalbleiters. Also ähnlich wie bei den katalytischen Versuchen finden wir eine energetische Verschiebung um $\sim 10-12$ kcal/Mol (Schemat. Abb. 23).

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang vielleicht noch die Arbeit von E. SCHNECK (54), die auf völlig anderem Gebiet liegend doch einen vergleichbaren Effekt zeigt, wie unsere elektronische Beeinflussung der Metallfilme durch einen Träger verschiedener Leitfähigkeit. SCHNECK untersuchte an Azoverbindungen auf Silikagel und Al_2O_3 die Farbverschiebungen in den Remissionsspektren. Analog zu unseren Ergebnissen könnte man sie auf elektronische Zustandsänderungen zurückführen, die der Träger verursacht.

Sinnvoll fortzuführen wäre die Arbeit an dieser Stelle, indem man die Feinstrukturen der K-Kanten bei Röntgen-Anregung verfolgt und etwaige Linienverschiebungen bis in optische Niveaus durch derart verschiedenartige Besetzungsdichten deutet. Nach Ansicht von

A. FAESSLER (55) dürften derartige Unterschiede genauso wie bei Legierungseinflüssen auch bei den dünnen Metallschichten zum Ausdruck kommen.

Modellvorstellungen.

Gestützt auf unsere experimentellen Ergebnisse entschliessen wir uns für die modellmäßige Erklärung der Veränderungen in der Elektronenkonzentration von dünnen Aufdampfschichten auf verschieden fehlgeordneten Halbleitern zu einer analogen Vorstellung, die zur Erklärung der Wirkungsweise eines Metall/Überschußhalbleiter-Gleichrichters üblich ist. Zunächst können wir unseren Versuchsergebnissen entsprechend annehmen, daß sowohl bei Ag, als auch bei Ni und Co durch den Halbleitereinfluß die Elektronenkonzentration im Metall verändert wurde. Sehen wir von Doppelschichten und Einflüssen, die eine Art Vorspannung der Metallseite durch die HCOOH-Ionenadsorption bedeuten würden, ab, dann kommt ganz deutlich aus unseren Versuchen zum Ausdruck, wie nach dem innigen Kontakt n-Leiter/Metall, durch den Anpassungsvorgang der Kante mittlerer Elektronenenergie Elektronen des Halbleiter-Leitfähigkeitsbandes unter Überwindung eines Kontaktpotentials (Galvanispannung) in Ni und Co übertreten, während bei Ag, dessen Leitfähigkeitsband hoch liegt, der entgegengesetzte Effekt auftritt. Bei den Halbleitern, die mit Ni und Co bedampft waren, wird sich eine tiefe Verarmungszone ausbilden, und eine Anreicherungszone bei Halbleitern, die mit Ag bedampft waren. Diese rein vergleichende Annahme, die auf der Basis einer Elektronenbilanz zwischen Halbleiter und Metall sehr gewagt erscheint, kann jedoch bei folgender Abschätzung plausibel gemacht werden. Atomistisch gesehen, stehen $7 \cdot 10^{16}$ katalytisch wirksame 3-d Elektronen im Ni einer Konzentration von $10^{13} - 10^{14}$ Elektronen auf der Halbleiterseite gegenüber. Nach dem Vergleich der magnetischen Momente müssen am absoluten Nullpunkt ca. 10^{15} Metallelektronen verändert worden sein. Bei Annahme einer 10^{-4} cm tiefen Rand-schichtveränderung des Halbleiters ergeben sich zum Beispiel in dem Al_2O_3 Träger trotzdem noch Unterschiede in dieser Bilanz von freien Elektronen des Halbleiters und des veränderten Metallniveaus. Eine Diffusion von Metallteilchen in den Träger macht jedoch eine Beeinflussung wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß dadurch die Schichtdicke des Metalls wesentlich verkleinert wird. Auf ZnO-Trägern ist die elektronische Beeinflussung des Metalls auch so verständlich, da ja die Elektronenkonzentration in diesen Substanzen wesentlich höher

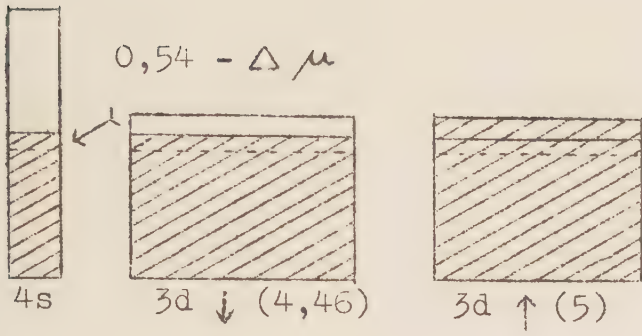
liegt. Die Potentialstufe zwischen Halbleiter und Metall war bei unseren Dotierungen verändert worden, so daß offenbar Unterschiede der Austrittsarbeit zum gleichen Metall in den veränderten Aktivierungsenergien und in den Abstände der Fermikante vom Grundniveau des reinen Metalls bei den Remissionsmessungen zum Ausdruck kommen. (Abb. 23)

Sehr schöne vergleichende Abbildungen der Energiebänder in Halbleiter und Metall bei gleicher Fermikante gibt dazu E. SPENKE in dem Buch über elektronische Halbleiter. (56)

Abschliessend können wir sagen, daß sich in dieser Arbeit rein experimentell die Auffassung Boudarts (57) bestätigt, nach der die Wirkung des verstärkenden oder abschwächenden Trägers sich durch einen Ladungsträgeraustausch auf die katalytisch homogen anzusehende Metallfläche bemerkbar macht.

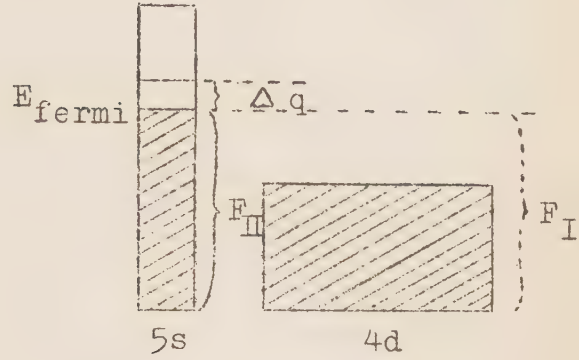
Abb. 23.

Ni Bandschema a



----- Ferminiveau

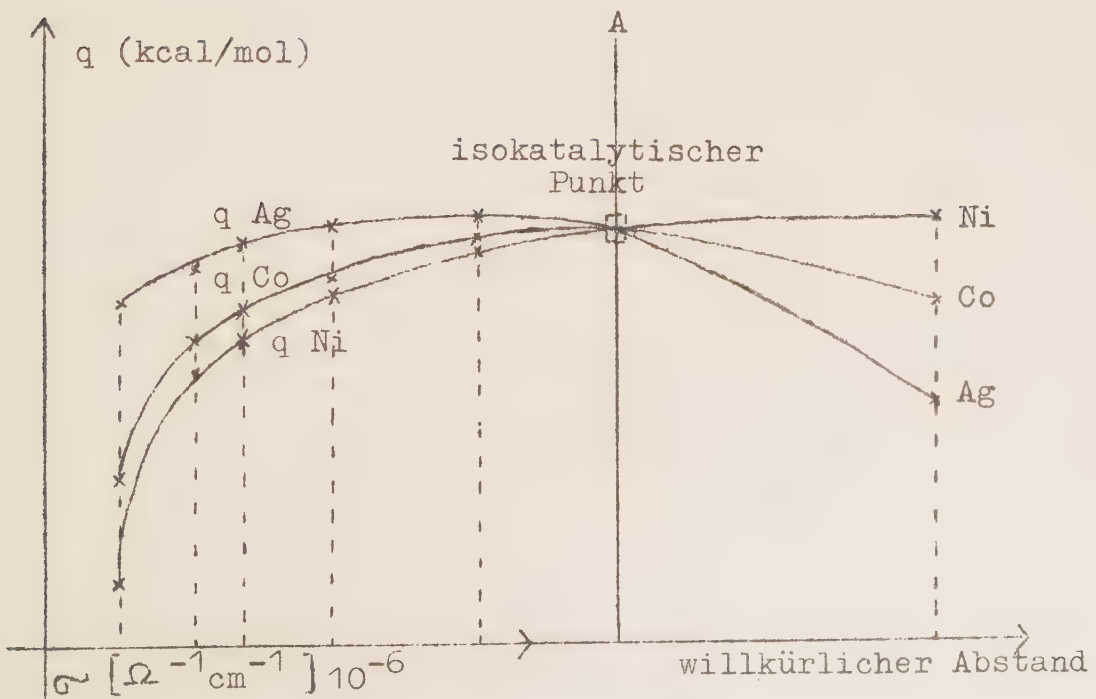
Ag Bandschema b



Daß $F_I > F_{II}$ ist, kommt bei derartiger Schematisierung nicht zum Ausdruck

Abb.24.

$$q = F(\omega)$$



Zusammenfassung und Anhang

Wir konnten an Ni-Filmen, die auf Halbleiterträgern bekannter elektronischer Eigenschaften und in Näherung bekannter Oberflächeneigenschaften aufgedampft waren, eine Veränderung des magnetischen Sättigungsmomentes messen, in dem Sinne, daß μ bei abnehmender Elektronenkonzentration des Trägerhalbleiters zunahm. Mit der Verschiebung der Kantenlage anomaler Dispersion im optischen Bereich stellten wir an Silber- und Nickelschichten, unter Benutzung der von MOTT und JONES gegebenen Deutung, eine Abhängigkeit in der Höhe der Fermikante des Metalls von dem Fehlordnungszustand des Halbleiters fest, auf den die Metallschichten aufgedampft waren. Weiterhin wurde eine stetige Änderung des HCOOH-Zerfalls an Ni-, Co- und Ag-Schichten auf den gleichen Halbleiterträgern in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration des Trägers aufgefunden, so daß sich aus diesen Ergebnissen deutliche Regeln für das katalytische Verhalten von Mischkatalysatoren ergeben, wenn man den elektronischen Mechanismus eines Metall-Überschußleiter-Gleichrichters als Modell zugrunde legt. Die Veränderung der Aktivierungsenergie scheint damit ein indirektes Mass für die Austrittsarbeit der Leitungselektronen vom Halbleiter in das Katalysatormetall zu sein. Eine Normierung dieses Tatbestandes kann wegen der relativ unübersichtlichen Konzentrationsverhältnisse in den Randschichten zunächst nicht durchgeführt werden, jedoch ist auf experimenteller Basis gezeigt, wie sich die Zustandsdichte äußerer Elektronen-Niveaus in Metallen unter geeigneten Bedingungen durch Halbleiterträger verändern läßt.

Zur Hypothese eines isokatalytischen Punktes

Es ist naheliegend, die aufsteigenden Äste der Kurven (Abb. 18) geometrisch unter gleichem Krümmungsradius zu verlängern. Dabei konstruiert sich ein Schnittpunkt mit gleicher katalytischer Aktivität des HCOOH -Zerfalls an Ag-, Co- und Ni-Schichten auf einem Halbleiter gleicher Fehlordnung in der Höhe von 24-26 kcal/Mol. Wir nennen diesen Punkt einen "isokatalytischen Punkt" dieser drei Metalle und kennzeichnen ihn damit, daß bei bestimmter Trägerleitfähigkeit diese drei untersuchten Metalle vergleichbares katalytisches Verhalten zeigen. (Abb. 24) Eine Reihe von Parametern, die mit der Aktivierungsenergie noch zusammenhängen, wären dabei natürlich vernachlässigt, jedoch scheint beim Außerachtlassen aller dieser Nebeneinflüsse die Aktivierungsenergie q , die ja mit der Höhe der Besetzungsdichte der Elektronen in den Metallen zusammenhängt, tatsächlich von der Achse q bis zur Achse A eine integrierbare, element-spezifische und stetige Funktion der Trägerleitfähigkeit zu sein. Die reinen Metalle können im Abstand der Leitfähigkeit natürlich nicht mit den Trägern verglichen werden, obwohl sie sich bei der HCOOH -Zerfallsreaktion in ihrer katalytisch wirksamen Besetzungsdichte ersichtlich bis zu vergleichbarem Verhalten beeinflussen lassen.

Literaturverzeichnis.

- 1.- A. SOMMERFELD, H. BETHE: Geiger und Scheel Hdbch.d.Phys. Bd.24.
- 2.- W. SCHOTTKY: Halbleiterprobleme Bd.I. Vieweg-Braunschweig (1954)
- 3.- G. M. SCHWAB: Trans.Farad.Soc. 42, 689 (1946)
- 4.- G. M. SCHWAB: Z.El.Chem. 59, 274 (1949)
- 5.- G. M. SCHWAB, RUDOLPH u. ROST: Kolloid Zeitschr. 68, 157 (1934)
- 6.- G. M. SCHWAB, H. SCHULTES: Z.Phys.Chem.Abt.B 9, 265 (1930)
- 7.- G. M. SCHWAB, R. STAEGGER: Z.Phys.Chem.Abt. B 25, 418 (1934)
- 8.- I. J. ADADUROW, P. J. KRAINI: J.Phys.Chem. URRS 5 1132, (1934)
C 35 II, 2653
- 9.- Bd.V.:Hdbch.d.Katalyse, Wien(1957) G.M.SCHWAB, H.NOLLER, J.BLOCK
S.399/202/sowie Forts.
- 10.-A.MITTASCH : Early studies of multicomp. Catalysts, Adv.i.Catal.
Vol. II
- 11.-G. M. SCHWAB, J. BLOCK, W. MÜLLER, D. SCHULTZE: Naturw.Heft 22
S. 482 (1957)
- 12.-P. W. SELWOOD: J.Am.Chem.Soc. 79, 4637 (1957)
- 13.-P. H. MILLER jr. : Phys. Rev. 60, 890 (1941)
- 14.-R. LINDNER: Acta Chem.Scandinavica 6, 457 (1952)
- 15.-K. HAUFFE: Fehlordnungsglgew.i.hlbtl.Krist. (s.2), (s. 118)
- 16.-D. SCHULTZE: Diplomarbeit Uni.München, (1957)
- 17.-A. M. MITCHELL, M. G. MELLON: Purdue Uni.Lafayette Ind.An.Chem.
17, 380 (1945)
- 18.-E. C. CRITTENDEN, R. W. HOFFMANN: Rev.Mod.Phys. 25, 310 (1953)
- 19.-BRUNAUER, EMMET u. TELLER: J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938) s.dort
anggb.Lit.
- 20.-H. MARHENKEL: Diss.Uni. München, (1956)
- 21.-S. ROSS: J.Phys.Col.Chem. 53, 383 (1949)
- 22.-HARKINS u. JURA: J.Am.Chem.Soc. 66, 1362 (1944)
- 23.-P. W. SELWOOD: Adv.i.Catalys. III, S.59/91/102 Acad.Press, N.
York (1951)
P. W. SELWOOD: Adv.i.Catalys. IX, S.97/102 Acad.Press, N.York
(1957)
P. W. SELWOOD: J.Am.Chem.Soc. 79, 4637 (1957)
P. W. SELWOOD: J.Am.Chem.Soc. 79, 3346 (1957)
J. A. SABATKA, E. L. LEE, P. W. SELWOOD: J.Am.Chem.Soc. 79, 5391
(1957)
- 24.- F. BLOCH: Z.Phys. 74, 295 (1932)

- 25.- M. J. KLEIN, R. S. SMITH: Phys.Rev. 79, 214 (1950)
- 26.- M. J. KLEIN, R. S. SMITH: Phys.Rev. 81, 378 (1951)
- 27.- H. H. JENSEN, A. NIELSEN: Trans.Danish Acad.Techn.Sci.N^o2 S. 327/345, (1953)
- 28.- A. DRIGO, M. PIZZO: Nuovo Cim. 6,297 (1949) S.326 ff.u.A. DRIGO: Nuovo Cim. 8,498 (1951) S.326/346
- 29.- G. HEBER: Ann.d.Phys. 11, 48 (1953)
- 30.- H. POSCHENRIEDER: Dipl.Arb.phys.Inst.TH München (1956):detaill. Beschreibung
- 31.- International Critical Tables Vol.VI, S. 354 ff.
- 32.- A. KNAPPWOST: Z.El.Chem.Bd. 61, Nr.10, S.1328 (1957)
- 33.- H. KRÖNIG: Naturw. 33, 71 (1946)
- 34.- G. M. SCHWAB, N. THEOPHILIDES: J.Phys.Chem. 30,427 (1946)
- 35.- RIESENFELD: Chem.Ztg. 42, 501 (1918)
- 36.- G. M. SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS: Ber.dtsch.chem.Ges. 376,122 (1943)
- 37.- C. N. HINSHELWOOD, B. TOPLEY: J.Chem.Soc. 123, 1014 (1923)
- 38.- C. N. HINSHELWOOD: Kin.of chem.exchange i.gaseous Syst. Oxford (1935)
- 39.- G. RIENÄCKER: Z.anorg.Chem. 227, 353 (1936)
- 40.- G. M.SCHWAB, E. SCHWAB-AGALLIDIS: J.Am.Chem.Soc.71,1806 (1949)
- 41.- R. SUHRMANN: Z.El.Chem. 60, 8, 804 (1956)
- 42.- G. KORTÜM, H. SCHÖTTLER: Z.El.Chem. 57, 353 (1953)
G. KORTÜM, P. HAUG: Z.Naturf. 8a, 372 (1953)
G. KORTÜM, G. SCHREYER: Angew. Chem. 67, 694 (1955)
- 43.- G. G. MACFARLANE, V. ROBERTS: Phys.Rev. 97, 1714 (1955) und Phys.Rev. 100, 1667 (1955)
- 44.- E. KAUER, A. RABENAU: Z.f.Naturf. 12a, S. 942, (1957)
- 45.- D. A. DOWDEN, P.W. REYNOLDS: Diskuss.Farad.Soc. 8, 190 (1950)
- 46.- R. RIENÄCKER, N. HANSEN: Z.El.Chem. 60, 8, 887 (1956)
- 47.- R. SUHRMANN: Z.El.Chem. 56,351 (1952)
- 48.- L. E. MOORE, P.W. SELWOOD: J.Am.Chem.Soc. 78, 697 (1956)
- 49.- R. SUHRMANN: Adv.i.Catalysis 302 Bd.VII, N.York (1955)
- 50.- BROEDER, v. REYEN, SACHTLER, SCHUIT: Z. El.Chem. 60,8,839 (1956)
- 51.- CH. KITTEL: Solid State Phys. N.York (1956) S. 319
- 52.- J. FRIEDEL: Proc.Phys.Soc. London 65, B, 769 (1952)
- 53.- G. C. FLETCHER: Proc.Phys.Soc. A 195, Vol.65. London (1952)
- 54.- E. SCHNECK: Diss.Uni. München (1957)

- 55.- A. FAESSLER: Private Mittlg.
- 56.- E. SPENKE: Elektronische Halbleiter, S.342, Springer.Heidelberg (1956)
- 57.- M. BOUDART: J.Amer.Chem.Soc. 74, 1531 (1952).

Lebenslauf

Am 30. 7. 1934 wurde ich in Dortmund geboren als Sohn des Chemikers Dr. Werner Schultze und dessen Ehefrau Magdalena Schultze, geb. Starck.

Meine Schulzeit begann im April 1940 in Dessau-Ziebigk. Über Kriegsende war ich in verschiedenen Schule in Neckargerach und in Mosbach, um während dieser Zeit die normale Ausbildung nicht zu unterbrechen. Von 1946 - 1950 besuchte ich wieder in Dessau die Einheitsschule mit anschliessender Oberschule "Philanthropinum" und trat am 7. 1. 1951 in das Tulla-Realgymnasium in Mannheim ein. Dort legte ich 1953 mein Abitur ab und begann dann im Sommersemester 1953 das Studium der Physik an der Universität in Heidelberg. Ende des Sommersemesters 1955 schloß ich dort mit dem Diplom-Physiker Vorexamen ab und setzte mein Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München fort, wo ich im Juli 1957 die Hauptprüfung für Diplom-Physiker beendete. Unter Anleitung von Prof. Dr. G. M. SCHWAB begann ich im Oktober 1956, im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität wissenschaftlich zu arbeiten.

